

ICP-OES 法测定花锚和椭圆叶花锚中的 21 种矿物元素

李佩佩^{1,2}, 卢学峰¹, 叶润蓉¹, 周玉碧¹, 万丽娜^{1,2}, 孙菁^{1*}¹中国科学院西北高原生物研究所青海省青藏高原特色生物资源研究重点实验室, 西宁 810008;²中国科学院大学, 北京 100049

摘要: 本实验采用微波消解-电感耦合等离子体-发射光谱法(ICP-OES)测定了中国仅有的龙胆科花锚属的两个种花锚和椭圆叶花锚中 21 种矿物元素含量。实验中各元素相关系数 $r \geq 0.9990$, 线性关系良好, 加标回收率在 86% ~ 106% 之间, $RSD \leq 4.35\%$, 具有较好的准确度和精确度。结果表明, 花锚和椭圆叶花锚均含有丰富的矿物元素, 尤以 Ca、Mg、Fe 含量最高。椭圆叶花锚中 Ca、Mg 含量较高, 其 Ca 含量是花锚的 1.6 倍; Be、Cd、Co、Li、Mo、Pb、Sb、Tl 8 种元素在二者中含量基本相同; 其余 11 种元素在椭圆叶花锚中含量较低。结合标本采集地的土壤背景值, 推测植物中元素含量与其所处生境有关。通过对两种花锚植物资源元素含量的比较分析, 可为其深入研究与开发利用提供一定的参考。

关键词: 电感耦合等离子体发射光谱; 花锚; 椭圆叶花锚; 微波消解; 矿物元素

中图分类号: O657.3

文献标识码: A

DOI: 10.16333/j.1001-6880.2018.2.016

Determination of 21 Mineral Elements in *Halenia corniculata* and *Halenia elliptica* by ICP-OES

LI Pei-pei^{1,2}, LU Xue-feng¹, YE Run-rong¹, ZHOU Yu-bi¹, WAN Li-nan^{1,2}, SUN Jing^{1*}

¹Qinghai Key Laboratory of Qinghai-Tibet Plateau Biological Resource, Northwest Institute of Plateau Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China; ²University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Twenty-one mineral elements of *Halenia corniculata* and *H. elliptica* were tested by ICP-OES in this study. *H. corniculata* and *H. elliptica* are the only existing species of genus *Halenia* (family: Gentianaceae) distributed in China. According to dates, the correlation coefficients are all greater than 0.9990, which showed a good linearity. The recovery rates were in the range of 86% -106% and the RSD were all below 4.35%, which indicated good accuracy and precision. The results showed that both of them contained rich mineral elements, especially Ca, Mg, Fe. The content of Ca, Mg in *H. elliptica* were higher than that in *H. corniculata*, especially Ca, which was 1.6 times as much as in *H. corniculata*. The 8 elements, namely Be, Cd, Co, Li, Mo, Pb, Sb, Tl, were almost equal in both plants. In addition, contents of rest elements in *H. corniculata* were higher than that of *H. elliptica*. Combined with corresponding background values of soil elements, it was concluded that the contents of elements were related to growing environment of plants. By comparing differences in elemental contents between *H. corniculata* and *H. elliptica*, it can provide some basis for further study and usage.

Key words: ICP-OES; *Halenia corniculata*; *Halenia elliptica*; microwave digestion; mineral elements

花锚 (*Halenia corniculata*) 和椭圆叶花锚 (*H. elliptica*) 为龙胆科 (Gentianaceae) 花锚属植物, 该属植物在中国仅有这两个种存在分布^[1,2], 二者均为两年生草本^[3,4]。其中, 椭圆叶花锚是藏医药体系中常用植物药之一, 藏译音名“贾滴仁高玛”, 泛称“藏茵陈”, 以全草入药, 具有清热利湿等功效, 主治急

性黄疸性肝炎, 主要分布于西藏、青海、四川、甘肃等地, 生于海拔 2600 ~ 4600 m 的河滩、山坡草地、灌丛及林缘^[4-6]。而花锚则常用作蒙药, 蒙译音名“希依日一地格达”, 亦以全草入药, 具有清热解毒、凉血止血等功效, 主治肝炎、脉管炎等症, 主要分布于陕西、山西、河北、内蒙古等地, 生于海拔 200 ~ 1750 m 的山坡草地、林下及林缘^[6-8]。研究表明, 这两个种均含有三萜类、黄酮类、裂环烯醚萜类等化学成分, 其中水溶性成分花锚苷和去甲氧基花锚苷为抗肝炎主要有效成分^[1-3,9,10], 说明二者在抗肝炎方面具有

收稿日期: 2017-07-21 接受日期: 2017-08-16

基金项目: 青海省重点实验室发展建设专项 (2017-ZJ-Y10); 国家自然科学基金青年基金 (81403051); 青海省自然科学基金 (2016-ZJ-955)

* 通信作者 E-mail: sunj@nwipb.cas.cn

较为相似的疗效。

植物中含有大量对人体有益的元素,元素亦是药材化学成分的重要组成部分,在药材发挥药效过程中具有一定的协同作用,研究药材所含元素可以为发现其药理作用提供参考,也能为其鉴定提供一定依据^[11-13]。因此,本实验采用微波消解 ICP-OES 法对花锚和椭圆叶花锚中 21 种矿物元素的含量进行了测定,希望能为后续两种资源的深入开发利用提供一定参考。

1 材料与方法

1.1 仪器与工作条件

Optima 7000DV 型电感耦合等离子发射光谱仪(美国 Perkin Elmer 公司);CEM 型微波消解仪(美国 CEM 公司);VB20 型赶酸装置(美国 LabTech 公司);Million-QB 型超纯水机。

ICP-OES 最佳工作条件:载气流量 15 L/min,辅助气流量 0.2 L/min,雾化气流量 0.8 L/min,射频功率 1300 W,蠕动泵速 0.8 L/min,雾化器压力 315 kPa。

1.2 试剂

21 种元素混合标准储备液 100 mg/L(国家环保

总局标准样品研究中心);盐酸、高氯酸、硝酸、氢氟酸均为优级纯;实验用水为二次去离子水。

1.3 样品采集与预处理

实验中所用花锚采自河北省围场县,所在生境为山地灌丛;椭圆叶花锚采自青海省祁连县,所在生境为林下及林缘。原植物标本经中国科学院西北高原生物研究所卢学峰研究员鉴定为龙胆科(Gentianaceae)花锚属(*Halenia* Borkh.)花锚[*Halenia corniculata*(L.)Cornaz]和椭圆叶花锚(*H. elliptica* D. Don)。

分别取花锚和椭圆叶花锚全草用超纯水淋洗,阴干,置于 40 °C 恒温烘箱中干燥至恒重,用粉碎机粉碎,过 80 目筛,备用。

1.4 实验方法

1.4.1 HCL-HNO₃-HF 混酸-微波消解

准确称取各样品 0.400 g,置于微波消解罐中,分别依次加 2 mL HCl,6 mL HNO₃ 和 2 mL HF,加盖密封,放入微波消解炉中。为提高工作效率,保证样品完全消解,防止微波初期消解罐内压力上冲而产生危险,并保证较高的消解率,本试验采用三阶段消解控制方法,具体消解工作条件见表 1。

表 1 微波消解工作条件

Table 1 Microwave digestion conditions

步骤 Procedure	功率 Power (W)	温度 Temperature (°C)	时间 Time (s)
1	1600	120	02:00
2	1600	160	03:00
3	1600	180	15:00

冷却后将消解罐放入赶酸装置中继续加热赶酸,待酸赶尽,用 0.2 mol/L HNO₃ 溶液定容至 50 mL 容量瓶中,待测。

1.4.2 检测波长的选择

元素分析波长的选择要符合检出限低、灵敏度

高、干扰小等原则。由于共存元素之间会相互干扰,所以本实验对每个被测元素选取 2-3 条谱线进行测定,一般选择共存元素谱线干扰少、精密度好和信噪比高的分析线^[11],本实验中所用各元素检测波长如表 2 所示。

表 2 元素的检测波长

Table 2 Measured wavelengths of tested elements

元素 Element	测定波长 Wavelength (nm)	元素 Element	测定波长 Wavelength (nm)	元素 Element	测定波长 Wavelength (nm)
Li	670.784	Co	228.616	Sb	206.836
Be	313.107	Zn	206.200	Tl	190.801
Ca	317.933	As	193.696	Pb	220.353
Ti	334.940	Se	196.026	Cr	205.560

续表 2 (Continued Tab. 2)

元素 Element	测定波长 Wavelength (nm)	元素 Element	测定波长 Wavelength (nm)	元素 Element	测定波长 Wavelength (nm)
V	292.464	Sr	407.771	Cu	324.752
Mg	285.213	Mo	202.031	Ni	221.648
Fe	238.204	Cd	228.802	Mn	259.372

1.4.3 标准曲线的绘制

分别于 100 mL 容量瓶中精密吸取混合标准储备溶液 0、0.25、0.50、1.00、2.00、3.00 mL, 然后用

1% HNO₃ 定容至标线, 摇匀。根据各工作条件绘制出标准曲线, 结果见表 3。

表 3 各元素标准曲线及相关系数

Table 3 The standard curve and correlation coefficient of different elements

元素 Element	标准曲线 Standard curve	相关系数 r Correlation coefficient	元素 Element	标准曲线 Standard curve	相关系数 r Correlation coefficient
As	$y = 11440x - 1318.1$	0.9990	Mo	$y = 56380x + 75.3$	0.9999
Be	$y = 20360000x - 363941.9$	0.9998	Ni	$y = 186300x + 1091.5$	0.9999
Ca	$y = 856500x + 43687.1$	0.9990	Pb	$y = 26760x - 23.9$	0.9999
Cd	$y = 515300x + 2520.9$	0.9999	Sb	$y = 9084x - 38.9$	0.9999
Co	$y = 312000x + 1330.6$	0.9999	Se	$y = 9669x - 1955.4$	0.9990
Cr	$y = 473100x + 381.6$	0.9999	Sr	$y = 94270000x - 12991.9$	1.0000
Cu	$y = 1420000x - 4647.4$	0.9999	Ti	$y = 3788000x - 45239.3$	0.9999
Fe	$y = 699400x + 6510.2$	0.9999	Tl	$y = 11950x - 1924.5$	0.9990
Li	$y = 94320000x - 2524109$	0.9990	V	$y = 325000x - 749.4$	0.9999
Mg	$y = 1354000x - 15272.8$	0.9999	Zn	$y = 78290x + 284.3$	0.9999
Mn	$y = 5402000x + 12446.5$	0.9999			

1.4.4 元素分析

采用 ICP-OES 分别测定花锚和椭圆叶花锚全草中的 Ca、Mg、Cu、Fe、Mn、Zn 等 21 种元素的含量, 每个样品重复测 3 次, 取平均值做测定结果。

值的标准偏差的 3 倍浓度值为方法的检出限^[14], 结果如表 4。由表 4 可知, 各元素的检出限均低于 0.0036 mg/L, 符合分析要求。其中, Sb、As、Pb、Se 的检出限较高, Be、Co、Mg、Mo 的检出限较低, 说明在测定中仪器对 Be、Co、Mg、Mo 这四种元素较灵敏。

2 结果与讨论

2.1 方法检出限

根据 Keith 的表示方法, 以连续测定 11 次空白

2.2 方法的精密度和准确度试验

2.2.1 加标回收率试验

为了检测所做试验的准确度, 我们对椭圆叶

表 4 各元素检出限

Table 4 The detection limits of elements

元素 Element	SD	检出限 Limit of detection (mg/L, Sd * 3)	元素 Element	SD	检出限 Limit of detection (mg/L, Sd * 3)
As	0.0010	0.0030	Mo	0.0002	0.0006
Be	0.0001	0.0003	Ni	-	-
Ca	0.0005	0.0015	Pb	0.0009	0.0027
Cd	-	-	Sb	0.0012	0.0036

续表 4(Continued Tab. 4)

元素 Element	SD	检出限 Limit of detection (mg/L, Sd * 3)	元素 Element	SD	检出限 Limit of detection (mg/L, Sd * 3)
Co	0.0001	0.0003	Se	0.0009	0.0027
Cr	-	-	Sr	-	-
Cu	-	-	Ti	-	-
Fe	0.0004	0.0012	Tl	-	-
Li	-	-	V	0.0004	0.0012
Mg	0.0001	0.0003	Zn	0.0004	0.0012
Mn	-	-			

花锚加标回收率进行了测定,重复 3 次取均值计算 各元素的回收率在 86% ~ 106% 之间,准确度较好。
回收率,结果如表 5 所示。由表可知,椭圆叶花锚中

表 5 椭圆叶花锚回收率测定结果

Table 5 The recovery rate of elements in *H. elliptica*

元素 Element	加标量 Added amount (μg)	加标回收率 Recovery (%)	元素 Element	加标量 Added amount (μg)	加标回收率 Recovery (%)
As	2.5	96	Mo	2.5	94
Be	2.5	106	Ni	2.5	90
Ca	2.5	100	Pb	2.5	96
Cd	2.5	102	Sb	2.5	92
Co	2.5	104	Se	0.0	88
Cr	0.0	90	Sr	2.5	94
Cu	2.5	88	Ti	2.5	98
Fe	2.5	100	Tl	2.5	96
Li	2.5	94	V	2.5	86
Mg	2.5	100	Zn	2.5	94
Mn	2.5	98			

2.2.2 精密度试验

对同一份样品进行 3 次重复测定,取均值,并计算相对标准偏差(RSD),结果见表 6。花锚中各元

素的 RSD 在 0.05% ~ 4.35% 之间,椭圆叶花锚各元素的 RSD 在 0.10% ~ 3.70% 之间,精密度较好。

表 6 精密度试验测定结果

Table 6 Results of precision test

元素 Element	花锚 RSD% RSD of <i>H. corniculata</i>	椭圆叶花锚 RSD% RSD of <i>H. elliptica</i>	元素 Element	花锚 RSD% RSD of <i>H. corniculata</i>	椭圆叶花锚 RSD% RSD of <i>H. elliptica</i>
As	0.49	1.69	Mo	1.06	0.15
Be	0.21	0.66	Ni	0.33	0.24
Ca	0.05	0.49	Pb	1.69	0.70
Cd	0.64	0.30	Sb	4.35	1.35
Co	0.25	0.88	Se	2.17	2.06
Cr	0.21	0.10	Sr	0.17	0.25

续表 6 (Continued Tab. 6)

元素 Element	花锚 RSD% RSD of <i>H. corniculata</i>	椭圆叶花锚 RSD% RSD of <i>H. elliptica</i>	元素 Element	花锚 RSD% RSD of <i>H. corniculata</i>	椭圆叶花锚 RSD% RSD of <i>H. elliptica</i>
Cu	0.32	0.20	Ti	0.25	0.36
Fe	0.51	0.59	Tl	1.23	3.70
Li	0.76	0.75	V	1.30	0.80
Mg	0.30	0.41	Zn	0.17	0.19
Mn	0.74	0.42			

牛迎凤等利用原子吸收光谱法测定采自青海大通花锚的 Ca、Cu、Fe、Mn、Mg、Zn 含量,各元素回收率在 96.0% ~99.4% 之间,RSD 在 3.3% ~5.4% 之间^[14];李天才等用原子吸收光谱法测定青海不同地区野生椭圆叶花锚元素含量,其加标回收率为 98.2% ~103.8%^[9,10]。虽然前人研究中采用的检测方

法与本实验有所不同,本研究中利用 ICP-OES 法也取得了较为满意的测定结果。

2.3 含量测定结果

花锚和椭圆叶花锚各元素测定结果见表 7。为了便于比较,将 21 种元素中含量较多的 Ca、Fe、Mg 作图(图 1a),其余的元素作图(图 1b)。

表 7 样品元素含量测定结果 (n = 3)

Table 7 The measured results of sample elements (n = 3)

元素 Element	花锚 含量测定结果 Concentration of elements in <i>H. corniculata</i> (mg/kg)	椭圆叶花锚 含量测定结果 Concentration of elements in <i>H. elliptica</i> (mg/kg)	元素 Element	花锚 含量测定结果 Concentration of elements in <i>H. corniculata</i> (mg/kg)	椭圆叶花锚 含量测定结果 Concentration of elements in <i>H. elliptica</i> (mg/kg)
As	15.190	13.640	Mo	7.719	7.010
Be	7.341	7.862	Ni	10.590	8.962
Ca	6634.000	10600.000	Pb	10.260	10.160
Cd	6.170	6.233	Sb	8.166	8.637
Co	6.468	6.154	Se	29.310	31.340
Cr	69.800	61.680	Sr	52.720	44.940
Cu	18.610	16.420	Ti	215.100	155.700
Fe	2233.000	1725.000	Tl	17.780	17.600
Li	18.690	18.960	V	12.840	10.790
Mg	2163.000	2384.000	Zn	61.230	47.210
Mn	80.120	61.710			

由图 1 可知,两种花锚中含量最多的元素为大量元素 Ca、Mg 和微量元素 Fe、Ti、Zn、Mn、Cr 等次之。椭圆叶花锚中 Ca 含量是花锚中 Ca 含量的 1.6

倍,其 Mg 含量也略高;Be、Cd、Co、Li、Mo、Pb、Sb、Tl 8 种元素在二者中含量基本相等;其余 11 种元素在椭圆叶花锚中含量较低。有研究表明,肝炎患者体

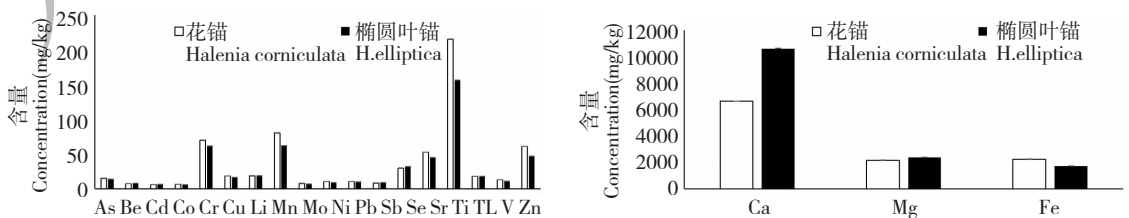


图 1 花锚及椭圆叶花锚中元素含量对比图

Fig. 1 Comparison of contents of elements in *H. corniculata* and *H. elliptica*

内往往缺乏 Fe、Zn、Se、Mn, 而 Cu 含量却升高; 此外, Mo、Ca、Mg 可改善肝细胞的生理状态, 促进肝细胞再生。因此, 适度补充 Fe、Zn、Se、Mn、Mo、Ca、Mg 可能对治疗肝炎有作用^[15,16]。由结果知, 这几种元素在两种花锚中含量较高, Cu 含量也在正常范围内, 这可能也从元素的角度解释了为什么两种花锚植物在肝炎疾病治疗方面具有一定的相似疗效。

根据赵维俊等对祁连云杉林土壤元素的检测^[17]和崔彤涛等对河北平原土壤元素的检测^[18], Zn、Mn 在两地土壤中含量相差无几, 祁连地区 Cu 含量较高, 但三种元素在花锚(采自河北)中含量均比在椭圆叶花锚(采自祁连)中高, 可能是由于河北围场花锚生于山地灌丛, 青海祁连椭圆叶花锚生于林下及林缘, 二者生境的差异导致了测定结果的差别。

3 结论

利用 ICP-OES 法测定花锚和椭圆叶花锚中的 21 种矿物元素的含量, 其中 Ca、Mg、Fe、Zn、Mn 等含量丰富, 而适当补充这些元素可能对治疗肝炎有作用, 这可能从元素方面解释了两种植物治疗肝炎的功效。两种花锚分别采自相距较远的不同地区, 结合两地土壤背景值的不同, 推测植物中元素含量的差异与生境有关。

参考文献

- Zhang J (张进). Chemical constituents and biological activities of *Halenia corniculata* (L.) Cornaz [D]. Shenyang: Shenyang Pharmaceutical University (沈阳药科大学), 2009.
- Zhang ZF, Bian QL, Luo P, et al. Ethnopharmacological, chemical, and pharmacological aspects of *Halenia elliptica*: A comprehensive review [J]. *Pharmacogn Rev*, 2015, 9: 114-119.
- Wang T (王涛). 椭圆叶花锚氯仿部位化学成分分离鉴定及其抑菌活性的研究 [D]. Xining: Qinghai Normal University (青海师范大学), 2016.
- Chinese Flora Commission of Chinese Academy of Sciences (中科院中国植物志编辑委员会). *Flora Reipublicae Popularis Sinicae* (中国植物志) [M]. Beijing: Science Press, 2004, 62: 290-291.
- Northwest Institute of Plateau Biology, Chinese Academy of Sciences (中国科学院西北高原生物研究所). *藏药志* [M]. Xining: Qinghai Ethnic Publishing House, 1991: 113-114.
- Jia MR (贾敏如), Li XW (李星炜). *中国民族药志要* [M]. Beijing: China Medical Science Press, 2005: 312.
- TBDLH (郜巴拉拉胡), LXNMJL (拉喜那木吉拉), Gui R (桂荣), et al. 蒙药材花锚的化学成分研究进展 [J]. *Chin Tradit Med* (中成药), 2015, 37: 1068-1072.
- Lin RC (林瑞超). *中国药材标准名录* [M]. Beijing: Science Press, 2011: 220, 517.
- Li TC (李天才), Chen GC (陈桂琛), Zhou GY (周国英). Studies on trace elements from wild *Halenia elliptica* D. Don in Qinghai Province [J]. *Res Pract Chin Med* (现代中药研究与实践), 2006, 20: 50-51.
- Li TC (李天才), Chen GC (陈桂琛), Zhou GY (周国英), et al. 青海野生椭圆叶花锚中矿物质元素特征 [J]. *Guandong Trace Element Sci* (广东微量元素科学), 2005, 12: 23-25.
- She LP (舍莉萍), Wang YH (王延花), Xu WH (徐文华), et al. ICP-OES 测定藏药马尿泡不同部位中多种元素的含量 [J]. *Chin J Anal Lab* (分析实验室), 2012, 31: 10-13.
- Wen HM (温慧敏). Study on the method of assaying inorganic elements of Chinese medicinal herb [D]. Shenyang: Shenyang Pharmaceutical University (沈阳药科大学), 2006.
- Zhang N (张宁), He BP (何邦平), Lin JM (林锦明), et al. Research progress on methods for determination of trace elements in Traditional Chinese Medicine [J]. *Stud Trace Elements Health* (微量元素与健康研究), 2008, 25: 58-60.
- Niu FY (牛迎凤), Shao Y (邵赞), Tao YD (陶燕铎), et al. Determination of eight trace elements in seven Tibetan medicines [J]. *Chin J Pharm Anal* (药物分析杂志), 2009, 29: 915-918.
- Peng YH (彭彦辉). The prevention and treatment effect of Chinese herbs and selenium on chronic hepatic fibrosis and its mechanisms [D]. Shijiazhuang: Hebei Medical University (河北医科大学), 2002.
- Zhang JG (张建国). 微量元素在治疗慢性乙肝中的作用 [J]. *J Med Pest Control* (医学动物防制), 2011, 27: 233-236.
- Zhao WJ (赵维俊), Liu XD (刘贤德), Jin M (金铭), et al. Available microelements content of *Picea crassifolia* forest in the Qilian mountains [J]. *Chin J Soil Sci* (土壤通报), 2015, 46: 386-391.
- Cui XT (崔彤涛), Luan WL (栾文楼), Li J (李军), et al. Evaluation of soil elements in topsoil of Hebei plain [J]. *Geoscience* (现代地质), 2011, 25: 569-574.