



引用格式:孟君,郭全海,曹汉青,等. 4种常见中药材中Ca、Fe、Zn、Cu、Mn含量测定与分析[J]. 轻工学报,2020,35(5):1-6.

中图分类号:TS255.1;S571.1 文献标识码:A

DOI:10.12187/2020.05.001

文章编号:2096-1553(2020)05-0001-06

# 4种常见中药材中 Ca、Fe、Zn、Cu、Mn含量测定与分析

## Content determination and analysis of Ca, Fe, Zn, Cu, Mn in four common Chinese herbal medicines

孟君<sup>1</sup>, 郭全海<sup>2</sup>, 曹汉青<sup>1</sup>, 徐清萍<sup>1</sup>, 周文珊<sup>1</sup>

MENG Jun<sup>1</sup>, GUO Quanhai<sup>2</sup>, CAO Hanqing<sup>1</sup>, XU Qingping<sup>1</sup>, ZHOU Wenshan<sup>1</sup>

1. 郑州轻工业大学 食品与生物工程学院, 河南 郑州 450001;

2. 商丘职业技术学院 动物工程系, 河南 商丘 476000

1. College of Food and Bioengineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;

2. Department of Animal Engineering, Shangqiu Vocational and Technical College, Shangqiu 476000, China

### 关键词:

中药材;微波消解;浸提;微量元素;火焰原子吸收光谱法

### Key words:

Chinese herbal medicine; microwave digestion; extract; microelement; flame atomic absorption spectrometry

**摘要:**采用微波消解和浸溶处理方法,浸提中药材(怀菊花、枸杞子、罗汉果和西洋参)样品,然后利用火焰原子吸收光谱法测定这4种中药材及其浸提液中Ca、Fe、Zn、Cu、Mn 5种微量元素的含量,并对样品进行Ca、Fe、Zn元素加标回收实验,以验证测定方法的准确度.结果表明,4种中药材样品中的5种微量元素含量具有一定的差异,其含量从高到低分别为:怀菊花中Ca > Fe > Zn > Mn > Cu,枸杞子、罗汉果和西洋参中Ca > Fe > Zn > Cu > Mn;怀菊花中5种微量元素的含量均高于其他3种中药材样品,其中,Ca元素含量高达3.097 5 mg/g.5种微量元素的浸溶率与其在4种中药材样品中的质量浓度没有直接关系.Ca、Fe、Zn元素的回收率在81%~97%之间,表明本文所采用的测定方法准确度较高.

收稿日期:2020-03-03

基金项目:国家自然科学基金青年基金项目(31500442)

作者简介:孟君(1971—),女,河南省永城市人,郑州轻工业大学教授,主要研究方向为食品分析.

**Abstract:** Microwave digestion and soaking were used to extract the samples of traditional Chinese herbal medicine (Huai chrysanthemum, wolfberry, *Siraitia grosvenorii* and American ginseng). The contents of Ca, Fe, Zn, Cu and Mn in the four traditional Chinese herbal medicines and their extracts were determined by flame atomic absorption spectrometry. The recovery experiments of Ca, Fe and Zn were carried out to verify the accuracy of the determination method. The results showed that the contents of five microelements in four kinds of traditional Chinese herbal medicine samples were different. The contents were as follows: Ca > Fe > Zn > Mn > Cu in chrysanthemum; Ca > Fe > Zn > Cu > Mn in wolfberry, *Siraitia grosvenorii* and American ginseng; the contents of five micro elements in Huai chrysanthemum were higher than those in the other three kinds of traditional Chinese herbal medicine, and the content of Ca element was as high as 3.097 5 mg/g. And there was no direct relationship between the leaching rate of microelements and the mass concentration of microelements in the four traditional Chinese herbal medicines sample. The recoveries of Ca, Fe and Zn were between 81% and 97%, showing that the accuracy of the determination method was high.

## 0 引言

中医学是我国优秀传统文化的一部分,已有数千年的历史.它不仅影响着中华民族的繁衍昌盛,推动着我国卫生保健事业的发展,而且在世界医药学的发展中发挥了积极而重要的作用.中药材是中医学的基础,能治疗疾病是基于其所含的有效化学成分<sup>[1]</sup>.

怀菊花,又名簪头菊、甜菊花、药菊等,是常用的传统中药材之一,主产于河南省焦作市等地,具有清热、解毒、祛风、平肝、明目等功效<sup>[2]</sup>.现代药理研究表明,怀菊花的清热解毒功效缘于其具有广谱抗菌作用,对多数真菌、葡萄球菌、痢疾杆菌、绿脓杆菌、链球菌等均有较强的抵抗力<sup>[3-4]</sup>.

枸杞子,又名甜菜子、红耳坠、地骨子等,为茄科植物宁夏枸杞 (*Lycium barbarum* L.) 的干燥成熟果实.枸杞子性平,味甘,归肝、肾、肺经,具有滋补肝肾、益精明目等功效<sup>[5]</sup>.

罗汉果 (*Siraitia grosvenorii*) 是葫芦科 (*Cucurbitaceae*) 罗汉果属多年生攀援藤本植物的果实,性凉味甘,无毒,具有润肺止咳、凉血、润肠通便等功效,是广西壮族自治区药食两用特产中药材<sup>[6-7]</sup>.罗汉果除了含有对人体有益的罗汉果苷、油酸、亚油酸等有机成分外,还含

有丰富的微量元素,常用作祛痰剂,在治疗百日咳、慢性气管炎、咽喉炎等方面疗效显著<sup>[8]</sup>.

西洋参 (*Panax quinquefolium* L.), 又名广东人参、花旗参等,为五加科人参属多年生草本植物的干燥根.西洋参富含氨基酸、皂甙和多种人体必需微量元素,具有促进血清蛋白等合成、提高机体免疫力、抑制癌细胞生长等功效<sup>[9-10]</sup>.

Ca、Fe、Zn、Cu、Mn 是人体必需的有益微量元素,也是临床中具有防病、治病作用的重要基础物质.有研究<sup>[11]</sup>显示,微量元素能参与人体的多种代谢,提高中药材中有效化学成分的活性,降低其毒副作用,而且还可与中药材中有效化学成分相结合,产生新的生物活性物质,这对提高人体免疫力具有十分重要的作用.过去,业界一直把研究重心放在中药材有效化学成分的分析上,近几年新兴的中药材微量元素研究热潮则是对中药材有效化学成分研究的补充和发展.中药材所含的微量元素大多以天然配合物的形式存在,欲检测这些元素,首先要使元素从有机物中游离出来,或者将有机物尽可能破坏之后,准确测定这些元素在样品中的总含量<sup>[12]</sup>.水煎口服是中药材传统的给药方式,考察水煎过程中微量元素的溶出特性对于研究中药材的有效化学成分具有重要意义<sup>[13]</sup>.

鉴于此,本研究拟选用4种常见中药材(怀

菊花、枸杞子、罗汉果和西洋参)为研究对象,采用微波消解和浸溶处理方法对其进行浸提,然后通过火焰原子吸收光谱法测定这4种中药材及其浸提液中Ca、Fe、Zn、Cu、Mn 5种微量元素的含量,并验证该测定方法的准确度,通过富集人体必需微量元素,为研究中药材微量元素含量及其与药效的关系提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

怀菊花、枸杞子、罗汉果,购于郑州市老百姓大药房;西洋参,购于昆明市中药材店;浓HNO<sub>3</sub>(优级纯),烟台市双双化工有限公司产;Ca、Fe、Zn、Cu、Mn元素标准储备液(质量浓度均为1000 μg/mL),国家标准物质研究中心产;实验用水均为娃哈哈去离子水。

### 1.2 仪器与设备

DHG-9145型电热恒温鼓风干燥箱,上海一恒科技有限公司产;CP214型电子天平,上海奥豪斯仪器有限公司产;MARS6型微波消解仪,美国CEM公司产;AA240FS型原子吸收光谱仪,Ca、Fe、Zn、Cu、Mn空心阴极灯,美国瓦里安公司产。实验所用的玻璃仪器均用体积分数为10%的HNO<sub>3</sub>溶液浸泡24 h,并用去离子水清洗干净后,烘干备用。

### 1.3 实验方法

**1.3.1 中药材样品的微波消解处理** 分别准确称取4种中药材的干燥样品各0.300 0 g,(平行各3份),置于消解罐中,加入10 mL浓HNO<sub>3</sub>,室温下预消化10 min后,加盖,放入消解仪中进行样品微波消解处理,微波消解样品的工作参数见表1。消解完毕后,待罐内温度降低到适当温度时,将消解罐从消解仪的外套中卸出,待完全冷却后,将罐内澄清透明无色消解溶液完全转移至25 mL或50 mL容量瓶中,再用少量去离子水冲洗消解罐内壁和罐盖3次,将洗涤

溶液一并转移至容量瓶中,用去离子水定容至刻度线,摇匀,待测,同时做试剂空白。

**1.3.2 中药材样品的浸溶处理** 分别准确称取4种中药材的干燥样品各0.500 0 g(平行各2份),置于锥形瓶中,加入30 mL去离子水,加热至100 ℃后煮沸0.5 h,用滤纸过滤得到澄清液,置于烧杯中,完全转移至25 mL或50 mL容量瓶中,再用少量去离子水冲洗烧杯3次,将洗涤溶液一并转移至容量瓶中,用去离子水定容至刻度线,摇匀,待测。

### 1.3.3 5种微量元素系列标准溶液的配制

**Ca元素系列标准溶液的配制:**在空气-乙炔条件下,Ca元素的灵敏度比较低,为了提高测定的灵敏度,需要在系列标准溶液与待测的样品中加入相同质量浓度的释放剂LaCl<sub>3</sub>溶液或La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>溶液,Ca元素的系列标准溶液的配制见表2,各溶液中La元素的质量浓度均为10 g/L。

**Fe、Zn、Mn、Cu元素系列标准溶液的配制:**分别准确移取4种微量元素标准储备液,采用逐级稀释的方法,用去离子水配制成相应的系列标准溶液。此4种微量元素的系列标准溶液

表1 微波消解样品的工作参数

Table 1 The working parameters of microwave digestion samples

步骤	温度/℃	功率/W	爬行时间/min	保温时间/min
1	150	1600	13	5
2	190	1600	4	20

表2 5种微量元素的系列标准溶液的配制

Table 2 Preparation of serial standard solutions for five microelements mg/L

编号	微量元素质量浓度				
	Ca	Fe	Zn	Mn	Cu
溶液1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
溶液2	0.5	1.0	0.2	0.5	1.0
溶液3	1.5	2.0	0.4	1.0	3.0
溶液4	2.5	3.0	0.6	1.5	5.0
溶液5	3.5	4.0	0.8	2.0	7.0
溶液6	4.5	5.0	1.0	2.5	9.0

的配制见表2。

### 1.3.4 样品测定中干扰素的消除

Ca元素在空气-乙炔火焰中测定时有干扰产生,这种干扰可通过在溶液中加入释放剂(10 000 mg/L的La元素)来消除,但释放剂应在标准样和样品中都加入相同的量才能基本匹配。

Fe元素在柠檬酸质量浓度达200 mg/L时,其吸光度会下降50%,采用调节火焰燃烧比的方法不能克服该干扰,但选用磷酸可减少这种干扰,且需同时调整燃烧头高度以获取最好的灵敏度。另外,较高浓度的硫化物对Fe元素的分析有一定影响,需采用氧化亚氮-乙炔火焰消除所有干扰。

Cu、Mn元素在空气-乙炔火焰中测定时,磷酸盐、高氯酸盐、Fe、Ni、Si、Co会使吸光度降低。而在贫焰或氧化亚氮-乙炔火焰中,这些干扰较小,通常无须加入释放剂。

Zn元素在空气-乙炔火焰中测定时,未见化学干扰。但在分析生化样品时,应在样品制备过程中对样品进行灰化处理以避免蛋白分子对雾化器产生物理影响,进而影响雾化效率。在213.9 nm处的非特征吸收较强,需要采用氘灯扣背景的方法。

**1.3.5 5种微量元素最佳测定工作条件的选择** 采用火焰原子吸收光谱法测定4种中药材样品中Ca、Fe、Zn、Mn、Cu 5种微量元素的质量浓度和平均吸光度值,其最佳测定工作条件见表3。

表3 5种微量元素的优化测定工作条件

Table 3 The optimized determination working conditions of five microelements

微量元素	波长/ nm	狭缝 宽度/nm	灯电流/ mA	空气流量/ (L·min <sup>-1</sup> )	乙炔流量/ (L·min <sup>-1</sup> )	氘灯扣 背景
Ca	422.7	0.5	4	13.5	2	关
Fe	248.3	0.2	10	13.5	2	开
Zn	213.9	1.0	10	13.5	2	开
Cu	32.5	0.5	10	13.5	2	开
Mn	279.5	0.2	10	13.5	2	开

**1.3.6 加标回收实验** 加标回收实验是化学分析中常用的实验方法,是方法验证的主要内容之一,也是重要的质控手段,可以评估方法的准确度并找出干扰因素。其中,回收率是判定分析结果准确度的量化指标<sup>[14]</sup>,其计算公式<sup>[15]</sup>为

$$\text{回收率} = \frac{\text{实际测得的标准物质的量}}{\text{加入的标准物质的量}} \times 100\%$$

为验证测定方法的准确度,本文对4种中药材样品进行Ca、Fe、Zn元素加标回收实验。

Ca元素:分别取微波消解的4种中药材样品溶液各20 mL,再根据样品中所测Ca元素的含量,分别取质量浓度为5 mg/L的Ca标准液加标溶液各0.2 mL,按照表3条件测定加标前后样品中的Ca元素含量,并计算其回收率。

Fe元素:分别取微波消解的4种中药材样品溶液各20 mL,再根据样品中所测Fe元素的含量,分别取质量浓度为4 mg/L的Fe标准液加标溶液各0.2 mL,按照表3条件测定加标前后样品中的Fe元素含量,并计算其回收率。

Zn元素:分别取微波消解的4种中药材样品溶液各10 mL,再根据样品中所测Zn元素的含量,分别取质量浓度为0.2 mg/L的Zn标准液加标溶液各0.1 mL,按照表3条件测定加标前后样品中的Zn元素含量,并计算其回收率。

## 2 结果与分析

### 2.1 5种微量元素的线性回归方程与线性相关系数分析

在最佳测定条件下,采用火焰原子吸收法对中药材样品中5种微量元素的系列标准溶液进行测定,得到各元素的线性回归方程与线性相关系数(见表4)。由表4可知,在5种微量元素的系列标准溶液浓度范围内,所得线性回归方程的相关系数在0.991 4~0.998 7之间,表明此方法的稳定性较好。

### 2.2 5种微量元素的含量和精密度分析

中药材样品中5种微量元素的含量和相对

标准差(*RSD*)见表5。由表5可知,5种微量元素在4种中药材中的含量有一定的差异,其含量从高到低分别为:怀菊花中Ca > Fe > Zn > Mn > Cu;枸杞子、罗汉果和西洋参中Ca > Fe > Zn > Cu > Mn。怀菊花中5种微量元素的含量均高于其他3种中药材样品中同种微量元素的含量,其中Ca元素含量相对较高(为3.097 5 mg/g),Fe元素次之,Zn、Cu、Mn元素差异不显著。

### 2.3 5种微量元素的溶出结果分析

在各微量元素的最佳测定条件下,5种微量元素的质量浓度和浸溶率见表6。由表6可

表4 5种微量元素的线性回归方程与线性相关系数

Table 4 Regression equation and correlation coefficient of five microelements

微量元素	线性方程	相关系数 <i>R</i>
Ca	$y = 0.052\ 40x + 0.013\ 33$	0.997 7
Fe	$y = 0.106\ 37x + 0.324\ 75$	0.996 8
Zn	$y = 0.674\ 95x + 0.014\ 58$	0.994 5
Cu	$y = 0.100\ 34x + 0.384\ 90$	0.991 4
Mn	$y = 0.228\ 26x + 0.006\ 87$	0.998 7

知,怀菊花中,Mn元素的浸溶率较高,为56.40%,Ca、Zn、Cu元素的浸溶率在20.00%~31.00%之间,Fe元素的浸溶率仅有4.13%;枸杞子中,Mn元素的浸溶率高达67.92%,Ca、Cu元素的浸溶率在42.00%~51.00%之间,Fe、Zn元素的浸溶率在27.00%~36.00%之间;罗汉果中,5种微量元素的浸溶率差异不显著,都在12.00%~27.00%之间,相对较低;西洋参中,Cu、Mn元素的浸溶率接近60.00%,Ca、Zn元素的浸溶率在20.00%左右,Fe元素的浸溶率只有6.59%。从5种微量元素浸溶率的大小可知,微量元素的浸溶率与其在样品中的质量浓度没有直接关系。造成浸溶率差异的原因可能有两方面:一是不同微量元素在样品中的存在形态不同;二是不同样品的物质结构对微量元素的迁移阻碍不同。

### 2.4 微量元素的加标回收实验结果分析

4种中药材样品中Ca、Fe、Zn元素加标回收实验结果见表7。由表7可知,Ca元素的回收率

表5 5种微量元素的含量和*RSD*

Table 5 The actual content and relative standard deviation of five microelements

样品	Ca		Fe		Zn		Cu		Mn	
	含量/ (mg · g <sup>-1</sup> )	<i>RSD</i> /%	含量/ (mg · g <sup>-1</sup> )	<i>RSD</i> /%	含量/ (mg · g <sup>-1</sup> )	<i>RSD</i> /%	含量/ (mg · g <sup>-1</sup> )	<i>RSD</i> /%	含量/ (mg · g <sup>-1</sup> )	<i>RSD</i> /%
怀菊花	3.097 5	0.6	0.676 4	0.4	0.034 8	0.5	0.021 8	1.0	0.044 9	1.0
枸杞子	0.386 8	0.8	0.057 0	1.0	0.020 9	0.9	0.019 9	1.0	0.008 8	1.8
罗汉果	0.332 7	0.6	0.018 8	1.0	0.017 5	0.8	0.016 8	1.0	0.009 5	1.0
西洋参	0.786 8	0.7	0.061 9	1.0	0.022 8	0.1	0.014 2	1.0	0.011 2	1.8

表6 5种微量元素的质量浓度和浸溶率

Table 6 The concentration and dissolution rate of five microelements

微量元素	怀菊花			枸杞子			罗汉果			西洋参		
	浸溶前 质量浓度/ (mg · L <sup>-1</sup> )	浸溶后 质量浓度/ (mg · L <sup>-1</sup> )	浸溶 率/%	浸溶前 质量浓度/ (mg · L <sup>-1</sup> )	浸溶后 质量浓度/ (mg · L <sup>-1</sup> )	浸溶 率/%	浸溶前 质量浓度/ (mg · L <sup>-1</sup> )	浸溶后 质量浓度/ (mg · L <sup>-1</sup> )	浸溶 率/%	浸溶前 质量浓度/ (mg · L <sup>-1</sup> )	浸溶后 质量浓度/ (mg · L <sup>-1</sup> )	浸溶 率/%
Ca	18.585	3.786	20.37	2.321	1.165	50.19	1.996	0.324	16.23	4.721	0.765	16.19
Fe	4.059	0.168	4.13	0.342	0.121	35.38	0.113	0.025	22.22	0.372	0.045	6.59
Zn	0.209	0.053	25.36	0.126	0.034	27.33	0.105	0.028	26.64	0.137	0.030	21.94
Cu	0.131	0.040	30.53	0.120	0.051	42.68	0.101	0.013	12.43	0.085	0.048	56.80
Mn	0.270	0.152	56.40	0.053	0.036	67.92	0.057	0.010	16.67	0.067	0.040	59.70

表7 Ca、Fe、Zn 元素加标回收实验结果

Table 7 The standard recovery

experiment result of Ca、Fe and Zn

微量元素	样品	样品值/ ( $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )	加标后样品值/ ( $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )	加标测定值/ ( $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )	回收率/ %
Ca	怀菊花	4.733	9.188	4.950	90
	枸杞子	2.245	5.367	3.465	90
	罗汉果	2.024	5.298	3.465	94
	西洋参	1.905	5.127	3.465	93
Zn	怀菊花	0.159	0.351	0.198	97
	枸杞子	0.136	0.225	0.099	90
	罗汉果	0.101	0.195	0.099	94
	西洋参	0.145	0.234	0.099	90
Fe	怀菊花	0.847	1.203	0.396	90
	枸杞子	0.351	0.673	0.396	81
	罗汉果	0.110	0.191	0.089	91
	西洋参	0.441	0.797	0.396	90

在 90% ~ 94% 之间, Fe 元素的回收率在 81% ~ 91% 之间, Zn 元素的回收率在 90% ~ 97% 之间, 表明本文采用的测定方法的准确度较高。

### 3 结论

本文采用微波消解和浸溶处理方法浸提怀菊花、枸杞子、罗汉果和西洋参这 4 种中药材样品, 然后利用火焰原子吸收光谱法测定消解样品及其浸提液中的 Ca、Fe、Zn、Mn、Cu 5 种微量元素的含量, 并对样品进行加标回收实验以验证测定方法的准确度。结果表明, 4 种中药材样品中的 5 种微量元素含量具有如下差异: 怀菊花中  $\text{Ca} > \text{Fe} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{Cu}$ ; 枸杞子、罗汉果和西洋参中  $\text{Ca} > \text{Fe} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Mn}$ ; 怀菊花中 5 种微量元素的含量均高于其他 3 种中药材样品, 其中, Ca 元素含量高达  $3.0975 \text{ mg/g}$ , Fe 元素次之, Zn、Cu、Mn 元素差异不明显。5 种微量元素的浸溶率与其在 4 种中药材样品中的质量浓度无直接关系。Ca、Fe、Zn 元素的回收率在 81% ~ 97% 之间, 表明本文采用的测定方法具有较高的准确度。本文可为研究中药材微量元素含量、中药药效与微量元素之间的关系, 进而促进中药材有效化学成分的研究, 指导人们科学合理地利用中药材等提供理论参考。

### 参考文献:

- [1] 曹治权. 微量元素与中医药[M]. 北京: 中国中医药出版社, 1996.
- [2] 黄保民, 张留记, 李威, 等. 怀菊花本草考证及实验研究[R/OL]. (2000-10-10)[2001-03-01]. <http://kms.cnki.net/kns8/defaultresult/index>.
- [3] 田柱萍, 何邦平, 王小燕, 等. 中药材的药效与其所含微量元素关系的研究进展[J]. 微量元素与健康研究, 2005, 22(4): 54.
- [4] 徐清萍, 安广杰, 常法玲. 酶法提取怀菊花总黄酮工艺研究[J]. 郑州轻工业学院学报(自然科学版), 2010, 25(5): 31.
- [5] 钱彦丛, 宇文萍. 枸杞子的化学成分及药理研究新进展[J]. 中医药学报, 2000, 28(4): 33.
- [6] 周欣欣. 罗汉果的化学成分及其开发应用[J]. 中医药学刊, 2003, 21(9): 1482.
- [7] 莫利书, 潘雪珍, 王益林, 等. 高压微波消解-ICP-AES 测定罗汉果中的微量元素[J]. 广西科学, 2008, 15(4): 408.
- [8] 李典鹏, 张厚瑞. 广西特产植物罗汉果的研究与应用[J]. 广西植物, 2000, 20(3): 270.
- [9] 周学忠, 谢华林. ICP-MS 法测定西洋参中微量元素[J]. 食品科学, 2013, 34(10): 207.
- [10] 宋晓凯. 10 种产地西洋参中微量元素的含量研究[J]. 吉林林学院学报, 1997, 13(4): 231.
- [11] 张燕, 李飞, 王文全, 等. 中药炮制前后微量元素的变化及其对功效的影响[J]. 微量元素与健康研究, 2006, 23(6): 54.
- [12] 易军鹏, 殷勇, 李欣. 食品中微量元素的现代检验方法[J]. 河南科技大学学报(自然科学版), 2004, 25(5): 89.
- [13] 金鹏飞, 宋丽洁, 胡欣, 等. ICP-MS 研究中药炮制前后 18 种微量元素总量和溶出特性的变化[J]. 中国药学杂志, 2010, 45(12): 893.
- [14] 伍云卿, 涂杰峰, 范超, 等. 加标回收实验方案探讨[J]. 福建分析测试, 2010, 19(3): 67.
- [15] 吴国峰, 李国全, 马永强. 工业发酵分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2014.