

中图分类号: R917; R927 文献标志码: A 文章编号: 1006-4931(2024)24-0078-06
doi:10.3969/j.issn.1006-4931.2024.24.018



藏药细果角茴香中 16 种微量元素含量测定与分析*

吴雪花¹, 金秉巾¹, 丁玉², 郑心悦², 梁永欣², 林鹏程², 李生有^{1Δ}

(1. 青海省人民医院, 青海 西宁 810007; 2. 青海民族大学药学院·青海省青藏高原植物化学重点实验室·国家民委青藏高原藏药资源保护与开发利用重点实验室, 青海 西宁 810007)

摘要:目的 为细果角茴香微量元素含量测定及规范种植提供参考。方法 采用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定青海省不同产地 27 批样品中铝(Al)、钡(Ba)、钙(Ca)、钾(K)、镁(Mg)、锰(Mn)、钠(Na)、磷(P)、锶(Sr)、钛(Ti)、硼(B)、铁(Fe)、锂(Li)、钒(V)、锌(Zn)含量, 等离子体射频发射功率为 1.20 kW, 等离子气流速为 15 L/min, 雾化器流量为 0.75 L/min, 辅助气流速为 1.5 L/min, 观察 10 min, 一次读数 3 s, 稳定 15 s, 等离子气、雾化气和辅助气均为高纯氩气, 检测波长分别为 396.2, 455.4, 317.9, 766.5, 279.6, 257.6, 589.6, 213.6, 407.8, 336.1, 249.8, 238.2, 670.8, 292.4, 213.9 nm。采用原子荧光光谱法测定硒(Se)含量, 灯电流为 100 mA, 屏蔽气流速为 1000 mL/min, 负高压为 340 V, 载气流速为 500 mL/min, 原子化器高度为 8 mm, 注入体积为 2 mL, 载气、屏蔽气均为高纯氩气。采用主成分分析(PCA)和判别对应分析(DCA)各微量元素含量测定结果。结果 15 种元素和 Se 质量浓度分别在 0.02~10 μg/mL、0~40 μg/L 范围内与峰面积线性关系良好($r > 0.9996$); 检测限分别为 0.018~3.000 mg/L、0.002 mg/L; 精密度、重复性试验结果的 RSD 均小于 3.0%; 平均加样回收率为 94.01%~102.15% 及 91.44%, RSD 均小于 10% ($n = 6$)。各批样品中 16 种元素的平均含量排序为 $K > Ca > Mg > P > Na > Fe > Al > Sr > Zn > Mn > Ba > B > Ti > V > Li > Se$ 。PCA 结果显示, Al、Fe、Li、Mn 是藏药细果角茴香的特征微量元素。DCA 结果显示, Fe, Al, Ca, Ti, Mn, V, Ba 含量与海拔呈正相关, 与经纬度均呈负相关; K, Zn, Sr, Mg, Na, P 含量反之; Se, Li, B 含量与海拔、经纬度均无相关性。结论 建立的方法操作简便, 结果稳定、可靠, 可用于细果角茴香微量元素含量测定; 青海省不同产地细果角茴香中各微量元素的含量差异较大, 与产地海拔和经纬度有一定相关性。

关键词: 细果角茴香; 微量元素; 含量测定; 海拔; 经度; 纬度; 青海省

Determination and Analysis of 16 Trace Elements in Tibetan Medicine *Hypecoum Leptocarpum*

WU Xuehua¹, JIN Bingjin¹, DING Yu², ZHENG Xinyue², LIANG Yongxin², LIN Pengcheng², LI Shengyou¹

(1. Qinghai Provincial People's Hospital, Xining, Qinghai, China 810007; 2. College of Pharmacy, Qinghai Nationalities University · Qinghai Provincial Key Laboratory for Chemistry of Plant Resources of Qinghai - Tibet Plateau · State Ethnic Affairs Commission Key Laboratory for Protection Development and Utilization of Qinghai - Tibet Plateau Tibetan Medicine Resources, Xining, Qinghai, China 810007)

Abstract: Objective To provide a reference for the determination of trace element and standardized cultivation of *Hypecoum leptocarpum*. **Methods** The inductively coupled plasma - optical emission spectrometry (ICP - OES) method was used to determine the contents of aluminum (Al), barium (Ba), calcium (Ca), potassium (K), magnesium (Mg), manganese (Mn), sodium (Na), phosphorus (P), strontium (Sr), titanium (Ti), boron (B), iron (Fe), lithium (Li), vanadium (V) and zinc (Zn) in 27 batches of samples from different producing areas in Qinghai Province; the plasma radio frequency power was 1.20 kW, the plasma gas flow rate was 15 L / min, the atomizer flow rate was 0.75 L / min, the auxiliary air flow rate was 1.5 L / min, the observation time was 10 min, the single reading time was 3 s, the stabilization time was 15 s, the plasma gas, atomization gas and auxiliary gas were all high - purity argon, the detection wavelengths were 396.2, 455.4, 317.9, 766.5, 279.6, 257.6, 589.6, 213.6, 407.8, 336.1, 249.8, 238.2, 670.8, 292.4, 213.9 nm respectively. The atomic fluorescence spectrometry was used to determine the content of selenium (Se), the lamp current was 100 mA, the shielding gas flow rate was 1000 mL / min, the negative high voltage was 340 V, the carrier gas flow rate was 500 mL / min, the atomizer height was 8 mm, the injection volume the 2 mL, the carrier gas and shielding gas were both high - purity argon. Principal component analysis (PCA) and discriminant correspondence analysis (DCA) were used to determine the content of various trace elements. **Results** The linear ranges of 15 elements and Se were 0.02 - 10 μg / mL and 0 - 40 μg / L respectively ($r > 0.9996$). The limits of detection (LOD) were in the range of 0.018 to 3.000 mg / L, 0.002 mg / L respectively. The RSDs of precision and repeatability tests were both lower than 3.0%. The average recovery rates of 15 elements and Se were in the range of 94.01% to 102.15%, 91.44% respectively, with the RSDs lower than 10% ($n = 6$). The average content of 16 elements in each batch of samples was ranked as $K > Ca > Mg > P > Na > Fe > Al > Sr > Zn > Mn >$

* 基金项目: 青海省科技计划项目[2022-ZJ-Y14]; 青海省“昆仑英才·高端创新创业人才”专项[青卫健办[2021]104号]; 青海民族大学PI制科研大团队项目[2021XJPI02]。

第一作者: 吴雪花, 女, 硕士, 副主任药师, 研究方向为临床药学与抗缺氧中藏药物研发, (电子信箱)wxh_8284@163.com。

Δ通信作者: 李生有, 男, 大学本科, 主任药师, 研究方向为医院药学、药事质量控制与药物分析, (电子信箱)1213099187@qq.com。

Ba > B > Ti > V > Li > Se. The PCA showed that Al, Fe, Li and Mn were the characteristic trace elements of Tibetan medicine *Hypocoum leptocarpum*. The DCA showed that Fe, Al, Ca, Ti, Mn, V, Ba contents were positively correlated with the altitude and negatively correlated with the longitude and latitude; while K, Zn, Sr, Mg, Na, P contents were the opposite; and Se, Li, B contents were not correlated with the altitude or longitude and latitude. **Conclusion** The established method is easy, stable and reliable, which can be used for the determination of trace element in *Hypocoum leptocarpum*. The content of various trace elements in *Hypocoum leptocarpum* from different producing areas in Qinghai Province varies greatly, and has a certain correlation with the altitude, longitude and latitude of the producing areas.

Key words: *Hypocoum leptocarpum*; trace element; content determination; altitude; longitude; latitude; Qinghai Province

近年来,随着对中药药理活性物质研究的不断深入,微量元素日益受到重视。药材的药效不仅与所含有机成分有关,还可能与其所含微量元素的种类、含量、存在状态等有密切关系^[1-2]。现已在抗肿瘤^[3]、清热解毒^[4]、抗风湿^[5]等药物疗效研究中证明了微量元素与药材药效密切相关。藏药细果角茴香是罂粟科角茴香属植物细果角茴香 *Hypocoum leptocarpum* Hook. f. et Thoms. 的干燥全草,主要产于我国北部和西南地区,生长于海拔4 300 m以下的草原、草甸和砂砾地。味苦,性寒,有清热、解毒、消炎、镇痛功效,主要用于治疗流行性感、肺炎咳嗽、关节疼痛、咽喉肿痛、食物中毒及各种传染病引起的热症^[6]。该药材是藏医常用药,具有广泛的药用活性和较高的药用价值^[7],但鲜有其微量元素测定的相关报道。本团队以往研究发现,细果角茴香中微量元素含量以种植海拔3 200 m为界^[8],提示海拔对其生长与繁殖有影响。本研究中建立了测定青海省不同产地27批细果角茴香中16种微量元素的方法,并探讨了海拔、经纬度对微量元素含量的影响,为该药材的规范种植及药物的开发利用提供参考。现报道如下。

1 仪器与试剂

1.1 仪器

Agilent 725型系列电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)仪,AA240Z型石墨炉原子吸收光谱仪,均购自美国Agilent公司;AFS-8230型原子荧光光谱仪(北京吉天仪器有限公司);ARS6型微波消解仪(美国CEM公司);VB20型赶酸仪(美国Lab Tech公司);AG135型电子天平(瑞士Mettler Toledo公司,精度为0.01 mg);优普UPE-II-40L型超纯水机(上海优普实业有限公司);KQ5200DE型超声波清洗机(江苏昆山超声仪器有限公司)。

1.2 试剂

铝(Al,批号为GSB04-1713-2004),钡(Ba,批号为GSB04-1717-2004),钙(Ca,批号为22DB1108),钾(K,批号为GSB04-1733-2004),镁(Mg,批号为GSB04-1735-2004),锰(Mn,批号为GSB04-1736-2004),钠(Na,批号为GSB04-1738-2004),磷(P,批号为GSB04-1741-2004),锶(Sr,批号为GNM-SSR-001-2013),钛(Ti,批号为GSB04-1757-2004)标准

溶液(质量浓度均为1 000 μg/mL);硒(Se,批号为GSB04-1736-2004),硼(B,批号为GSB04-1716-2004),铁(Fe,批号为GSB04-1726-2004),锂(Li,批号为GSB04-1734-2004),钒(V,批号为GSB04-1759-2004),锌(Zn,批号为GSB04-1761-2004)标准溶液(质量浓度均为100 μg/mL),均购于中国计量科学研究院。硝酸、盐酸、高氯酸为优级纯,硼氢化钾为分析纯,水为一级超纯水。细果角茴香(共27批,编号分别为S1-S27),均采于青海省,经青海民族大学药学院林鹏程教授鉴定为正品。样品信息见表1。

表1 样品信息

Tab. 1 Information of samples

编号	产地	海拔(m)	经度(°)	纬度(°)	编号	产地	海拔(m)	经度(°)	纬度(°)
S1	贵德县	2 234	101.43	36.04	S15	久治县	3 416	101.29	33.26
S2	同德县	3 108	100.58	35.52	S16	祁连县	2 730	100.25	38.18
S3	湟中区	2 618	101.56	36.80	S17	海晏县	3 110	100.90	36.96
S4	同仁市	2 495	102.02	35.51	S18	共和县	2 862	100.62	36.28
S5	泽库县	3 655	101.47	35.03	S19	称多县	4 336	97.36	34.40
S6	乐都区	1 989	102.40	36.48	S20	玛多县	4 002	98.19	34.50
S7	贵南县	3 091	100.75	35.59	S21	平安区	2 673	101.92	36.34
S8	玛沁县	3 723	100.24	34.48	S22	尖扎县	2 063	102.03	35.94
S9	门源县	2 867	101.62	37.38	S23	河南县	3 270	101.56	35.15
S10	互助县	2 900	102.14	36.84	S24	班玛县	3 446	100.39	33.16
S11	西宁市	2 246	101.73	36.65	S25	兴海县	3 460	98.21	34.49
S12	大通县	2 665	101.57	37.11	S26	杂多县	3 970	96.36	32.54
S13	民和县	1 817	102.83	36.32	S27	达日县	3 639	99.39	33.45
S14	湟源县	2 490	101.40	36.67					

2 方法与结果

2.1 15种元素(除Se外)含量测定

2.1.1 ICP-OES 条件

等离子体射频发射功率为1.20 kW;等离子气流量为15 L/min;雾化器流量为0.75 L/min;辅助气流量为1.5 L/min;观察时间为10 min;一次读数时间为3 s;稳定时间为15 s;等离子气、雾化气和辅助气均为高纯氩气;检测波长分别为396.2 nm(Al)、455.4 nm(Ba)、317.9 nm(Ca)、766.5 nm(K)、279.6 nm(Mg)、257.6 nm(Mn)、589.6 nm(Na)、213.6 nm(P)、407.8 nm(Sr)、336.1 nm(Ti)、249.8 nm(B)、238.2 nm(Fe)、670.8 nm

(Li)、292.4 nm(V)、213.9 nm(Zn)。

2.1.2 溶液制备

移取15种标准溶液各0.5 mL,置同一50 mL容量瓶,加水定容,即得混合对照品溶液。取样品适量,磨碎,过50目筛,混匀,置恒温50 °C烘箱,烘干;称取样品粉末0.5 mg,置聚四氟乙烯消解罐中,加入10 mL 4%硝酸溶液,加盖密封,放入微波消解仪,5 min内升至120 °C,维持10 min,再于5 min内升至185 °C,维持25 min,于赶酸仪中80 °C赶酸3 h,多次冲洗液置50 mL容量瓶中,定容,即得供试品溶液。按供试品溶液制备方法制备不加样品的空白对照溶液。

2.1.3 方法学考察

线性关系考察:取2.1.2项下混合对照品溶液,加水逐级稀释,制成系列混合对照品溶液,按2.1.1项下条件进样测定,以待测元素的质量浓度(X , $\mu\text{g}/\text{mL}$)为横坐标、仪器响应值(Y)为纵坐标进行线性回归,得回归方程(见表2)。结果表明,各待测元素质量浓度在0.02~10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内与峰面积线性关系良好。

表2 样品中各元素回归方程、相关系数及检测限($n=3$)

Tab.2 Regression equations, correlation coefficients and LOD for each element in the samples ($n=3$)

待测元素	回归方程	r	线性范围($\mu\text{g}/\text{mL}$)	检测限(mg/L)
Al	$Y_1 = 2738.6X_1 + 29.8$	0.9999	0.1~10	0.200
Ba	$Y_2 = 240065.5X_2 + 7968.8$	0.9996	0.02~2	0.030
Ca	$Y_3 = 936.3X_3 - 23.5$	0.9999	0.1~10	2.000
K	$Y_4 = 998.7X_4 + 80.7$	0.9999	0.1~10	3.000
Mg	$Y_5 = 21006.3X_5 + 17451.9$	0.9996	0.1~10	2.000
Mn	$Y_6 = 11024.4X_6 + 252.0$	0.9999	0.02~2	0.030
Na	$Y_7 = 5291.4X_7 + 179.2$	0.9999	0.1~10	1.000
P	$Y_8 = 60.1X_8 + 30.0$	0.9999	0.02~2	0.300
Sr	$Y_9 = 591311.2X_9 - 6510.3$	0.9999	0.02~2	0.050
Ti	$Y_{10} = 8066.7X_{10} - 22.3$	0.9997	0.02~2	0.050
B	$Y_{11} = 1667.1X_{11} + 3.0$	0.9999	0.02~2	0.050
Fe	$Y_{12} = 130.0X_{12} + 8.2$	0.9997	0.1~10	0.300
Li	$Y_{13} = 71131.1X_{13} - 1615.2$	0.9999	0.02~2	0.018
V	$Y_{14} = 1355.9X_{14} - 3.1$	0.9999	0.02~2	0.050
Zn	$Y_{15} = 1603.9X_{15} + 85.8$	0.9999	0.1~10	0.200

检测限考察:取2.1.2项下空白对照溶液适量,按2.1.1项下试验条件重复进样测定11次,记录仪器响应值,并计算其标准偏差,以3倍标准偏差对应的各元素质量浓度为检测限。结果各元素的检测限在0.018~3.000 mg/L 范围内,详见表2。

精密度试验:取质量浓度为1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的混合对照品溶液适量,按2.1.1项下条件连续进样测定6次,记录仪器响应值。结果各元素的RSD为0.34%~1.91% ($n=6$),表明仪器精密度较好。

重复性试验:取同一批样品(S13)粉末6份,按

2.1.2项下方法制备供试品溶液,按2.1.1项下条件进样测定,记录仪器响应值,并计算含量。结果各元素含量的RSD为0.11%~2.86% ($n=6$)。

加样回收试验:取已知含量样品(S13)粉末6份,分别精密加入混合对照品溶液,按2.1.2项下方法制备供试品溶液,按2.1.1项下条件进样测定,记录仪器响应值,并计算加样回收率。结果表明,各元素加样回收率为94.01%~102.15%,RSD均小于10% ($n=6$)。

2.1.4 样品含量测定

取各批样品适量,按2.1.2项下方法制备供试品溶液,按2.1.1项下条件进样测定,平行3次。结果见表3。

2.2 Se含量测定

2.2.1 原子荧光光谱检测条件

按《食品安全国家标准 食品中硒的测定》(GB 5009.93—2017)第一法。灯电流为100 mA;屏蔽气流速为1000 mL/min;负高压为340 V;载气流速为500 mL/min;原子化器高度为8 mm;注入体积为2 mL;载气、屏蔽气均为高纯氩气。

2.2.2 溶液制备

参考《食品安全国家标准 食品中硒的测定》(GB5009.93—2017)测定方法。准确吸取Se标准溶液1.00 mL,置10 mL容量瓶中,加5%盐酸溶液定容,准确吸取1.00 mL,置100 mL容量瓶中,加5%盐酸溶液定容,分别准确吸取0.50,1.00,4.00 mL置100 mL容量瓶中,各加入10 mL硼氰化钾溶液(质量浓度为100 g/L),加5%盐酸溶液定容,制成质量浓度为5.0,10.0,40.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的Se对照品溶液。取样品粉末0.5000 g,精密称定,置锥形瓶中,加入10 mL硝酸-高氯酸混合酸,消化过夜,于电热板上加热至剩余体积为2 mL,溶液变为清亮无色并伴有白烟产生后冷却至室温,加入5 mol/L盐酸溶液,继续加热至溶液变为清亮无色并伴有白烟产生,冷却至室温,移至10 mL容量瓶中,加入1 mL硼氰化钾溶液(质量浓度为1000 g/L),加水定容,即得供试品溶液I。

2.2.3 方法学考察

线性关系考察:取2.2.2项下Se对照品溶液(质量浓度为40.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$),加5%盐酸溶液逐级稀释,制成质量浓度为0.5、1.0、2.0、5.0、10.0 mg/L 的系列对照品溶液,按2.2.1项下检测条件进样测定,以Se的质量浓度(X , $\mu\text{g}/\text{mL}$)为横坐标、仪器响应值(Y)为纵坐标进行线性回归,得回归方程 $Y_{16} = 44.4X_{16} + 6.3$ ($r = 0.9998$),结果表明Se质量浓度在0~40 $\mu\text{g}/\text{L}$ 范围内与峰面积线性关系良好。

检测限考察:取2.2.2项下Se对照品溶液适量,按2.2.1项下检测条件重复进样测定20次,记录峰面积,并计算其标准偏差,以3倍标准偏差对应的Se质量浓

表3 样品中微量元素含量测定结果($\mu\text{g}/\text{mL}$)

Tab. 3 Results of content determination of trace elements in samples ($\mu\text{g}/\text{mL}$)

编号	Se	Al	B	Ba	Ca	Fe	K	Li	Mg	Mn	Na	P	Sr	Ti	V	Zn
S1	0.0074	193	23.2	35.3	13100	226	23800	1.49	2080	24.2	529	3130	202.00	4.79	0.386	43.60
S2	0.0067	223	20.6	14.9	10400	274	23900	0.77	2290	23.1	413	1770	90.10	6.07	0.376	27.80
S3	0.0150	154	27.5	12.4	13300	212	30500	0.51	2400	29.4	284	3820	86.80	3.70	0.240	46.40
S4	0.0130	186	28.6	20.8	10600	194	26700	0.70	2880	17.0	529	3180	195.00	3.96	0.240	36.30
S5	0.0140	229	25.2	23.6	10900	275	15200	1.17	1820	20.2	1300	1300	111.00	5.97	0.193	27.40
S6	0.0340	185	24.0	12.7	11600	231	23200	1.27	2330	21.1	1740	2050	251.00	4.95	0.170	34.60
S7	0.0400	70.	20.8	17.8	7590	119	24500	1.20	4060	11.0	695	2360	182.00	1.08	0.000	13.20
S8	0.0210	384	26.4	43.4	12300	546	25300	1.34	1430	24.8	439	818	104.00	8.46	0.767	18.10
S9	0.0200	552	26.0	30.6	14400	685	25200	1.13	2000	20.3	1060	1730	80.40	16.40	0.502	17.20
S10	-	268	24.2	19.9	13800	363	15200	0.76	1970	14.8	535	1570	90.00	6.89	0.097	25.50
S11	0.0058	359	22.1	32.5	8830	357	27000	1.32	3630	17.4	448	1520	161.00	6.47	0.417	34.60
S12	0.0110	392	22.6	34.6	11100	503	29900	1.34	2240	24.5	297	3310	139.00	13.70	0.400	38.60
S13	0.0095	266	22.2	19.2	8260	322	21800	1.68	1830	21.1	934	1330	180.00	9.22	0.127	30.50
S14	0.0226	348	21.8	25.5	11300	398	39000	1.14	2330	25.0	616	3230	108.00	8.93	0.314	32.10
S15	0.0393	656	25.0	56.0	10800	845	30600	1.24	1480	46.2	259	1120	85.80	16.20	0.337	42.90
S16	-	569	25.7	26.9	11000	658	26000	1.83	3370	33.0	1360	1360	115.00	16.80	0.469	35.30
S17	0.0047	335	27.1	33.0	11100	413	28100	1.86	2390	21.6	1450	2220	109.00	12.60	0.516	64.80
S18	-	222	20.5	26.9	8280	325	27900	1.67	1310	18.0	1460	774	119.00	6.18	0.024	28.60
S19	-	452	28.6	21.1	12900	515	27500	1.09	1410	26.5	494	1010	85.30	6.63	0.323	35.10
S20	0.0148	273	26.8	30.6	11800	332	34200	1.08	1460	18.8	436	633	83.50	4.67	0.128	21.30
S21	0.0076	911	24.5	17.3	15700	868	27400	1.25	3240	33.4	1240	2640	76.60	12.40	1.110	38.40
S22	0.0026	813	21.8	33.5	9810	809	31500	2.23	2030	28.6	1260	1830	90.10	13.50	1.800	41.00
S23	0.0056	456	23.5	30.0	12700	498	34300	0.93	1070	21.4	148	748	67.10	12.00	0.212	36.40
S24	0.0146	2610	23.8	51.8	13600	3074	35700	3.86	2040	73.6	264	2420	94.10	3.67	3.320	39.30
S25	0.0336	700	25.4	29.0	14000	1358	26700	2.44	2700	31.8	380	920	0.92	176.00	8.690	0.45
S26	0.0132	1580	25.4	35.5	24400	1852	27200	2.62	1600	84.5	175	1410	1.41	85.60	5.220	2.42
S27	0.0076	1310	27.4	42.0	13700	1547	29800	3.85	1830	52.3	2250	1320	1.32	95.20	24.700	1.58
\bar{X}	0.0135	544	24.5	28.8	12121	659	27337	1.55	2193	29.0	778	1834	107.76	20.82	1.892	30.13

注：- 表示未检出。

Note: - indicates the element is not detected.

度为检测限。结果检测限为0.002 mg/L。

精密度试验:取质量浓度为5.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ Se对照品溶液适量,按2.2.1项下检测条件连续进样6次,记录峰面积。结果的RSD为0.23% ($n=6$),表明仪器精密度较好。

重复性试验:取同一批样品(编号S13)粉末6份,按2.2.2项下制备供试品溶液I,按2.2.1项下检测条件进样测定,记录峰面积,并计算含量。结果的RSD为0.14%~2.95% ($n=6$)。

加样回收试验:取2.2.2项下供试品溶液I 5 mL,各6份,置50 mL容量瓶中,加入Se对照品溶液(10 $\mu\text{g}/\text{L}$) 0.5 mL,加5%盐酸2 mL,用去离子水定容,混匀。吸取2 mL,按2.2.1项下检测条件进样测定,记录仪器响应值,并计算回收率。结果平均回收率为91.44%,RSD为0.45% ($n=6$)。

2.2.4 样品含量测定

取各批药材样品适量,按2.2.2项下方法制备供试品溶液,按2.2.1项下检测条件进样测定,平行3次,记录峰面积,并计算含量。结果见表3。

2.3 主成分分析(PCA)

采用SPSS 17.0统计学软件分析。根据主成分确定方法,共得到5个主成分(特征值大于1,记为主成分1-5),累计贡献率为78.037%(见表4)。根据PCA矩阵(见表5),主成分1主要包含了Al、Fe、Li、Mn(特征值>0.8),故上述元素可作为藏药细果角茴香的特征微量元素。

2.4 差别对应分析(DCA)

以元素含量的测定结果与采样点环境因素(海拔、经度、纬度)为指标进行DCA,结果见图1[其中,RDA1(87.00%)和RDA2(10.84%)为所有元素通过降维分析得到解释百分比比较大的2个主成分,点表示元素,射线

表4 PCA特征值和方差贡献率

主成分	特征值	方差贡献率(%)	累计方差贡献率(%)
1	5.947	37.170	37.170
2	2.112	13.201	50.371
3	1.641	10.254	60.625
4	1.491	9.316	69.941
5	1.295	8.096	78.037

表5 PCA矩阵
Tab. 5 Matrix of PCA

待测元素	主成分				
	1	2	3	4	5
Se	0.011	-0.114	0.327	-0.590	-0.537
Al	0.867	0.350	0.165	0.086	0.029
B	0.247	-0.121	-0.236	-0.100	0.580
Ba	0.638	0.364	-0.170	0.145	-0.373
Ca	0.641	0.003	-0.174	-0.392	0.484
Fe	0.904	0.269	0.161	0.011	-0.033
K	0.336	0.571	0.021	-0.029	-0.191
Li	0.840	0.027	0.323	0.357	-0.116
Mg	-0.256	-0.098	0.815	-0.244	0.168
Mn	0.872	0.295	0.078	-0.088	0.102
Na	-0.013	-0.428	0.377	0.719	0.113
P	-0.289	0.473	0.582	-0.222	0.378
Sr	-0.742	0.194	0.322	0.111	-0.132
Ti	0.673	-0.518	0.120	-0.251	-0.021
V	0.719	-0.417	0.244	0.235	0.061
Zn	-0.476	0.678	-0.010	0.301	0.222

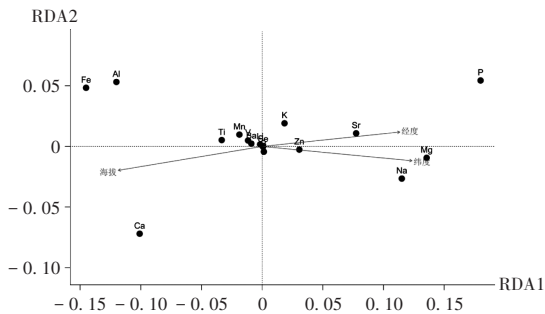


图1 环境因素对元素含量影响的DCA图

Fig. 1 DCA plot of the influence of environmental factors on element contents

表示环境因子(经度、纬度、海拔),元素与环境因子间的夹角表示二者间的相关性(锐角为正相关,钝角为负相关,直角为无相关性)。由图可知,Fe, Al, Ca, Ti, Mn, V, Ba含量与海拔呈正相关,与经纬度均呈负相关;K, Zn, Sr, Mg, Na, P含量反之;Se, Li, B含量与海拔、经纬度均无相关性。

3 讨论

ICP-OES法主要用于测定各种样品中的痕量和

超痕量元素的质量浓度,具有检出范围广、耐受性强、准确度高、可同时分析多种元素等优点,广泛用于环境监测、药品分析和医疗诊断。本研究中建立了测定藏药细果角茴香中15种元素含量的ICP-OES法,并进行了方法学考察,检测限低、精密度好。结果符合2020年版《中国药典(四部)》通则9101要求,可广泛用于测定藏药材中微量元素含量测定。本研究中建立的测定Se含量的原子荧光光谱法,具有线性范围广、检测限低、精密度和回收率高等特点,且简单、易操作、准确度高,可为药材中Se含量的测定提供参考。

细果角茴香是生长在高海拔高寒地区的植物,本研究中,不同产地的细果角茴香所含元素种类基本相同,但含量差异较大。16种元素的平均含量由高到低排序依次为K > Ca > Mg > P > Na > Fe > Al > Sr > Zn > Mn > Ba > B > Ti > V > Li > Se。其中,Al, Fe, Mn, Li是细果角茴香的特征性元素,其含量与该药材解热镇痛的主要药理作用密切相关。广西白背叶^[9]和安徽牡丹皮^[10]微量元素测定的研究显示,药物发挥清热解毒的功效与其中Fe, Mn, Zn, Li等微量元素的含量具有相关性;特别是Mn的含量,在止血、止痛类跌打损伤中药材中其含量均较高^[9],这可能是细果角茴香具有良好镇痛疗效的原因之一。细果角茴香中Fe, Mn, Zn的含量高于清热解毒类中药材葛根^[10]、羌活^[11]、细辛^[12],但低于柴胡^[13],提示该药材在清热解毒功效方面具有较好的药用价值,现代药理学研究表明,Fe, Mn, Zn, Cu等元素可以共同起到益气补血的作用^[14],细果角茴香中上述微量元素含量较高,提示其在该方面的药用价值值得进一步开发。

本研究中,细果角茴香中各元素的含量均受到了环境因素的影响,其中4种特征性元素含量与海拔呈正相关;清热解毒功能相关微量元素Fe, Mn, Li与海拔高度呈正相关,Zn与经纬度呈正相关,提示在高海拔、高经纬度地区的细果角茴香可能具有更高的药用价值。可为指导药材种植及研究不同地区该药材的药用活性提供参考。

综上所述,本研究中建立的方法操作简便,结果稳定、可靠,可用于细果角茴香微量元素含量测定;不同产地该药材中各微量元素的含量差异较大,与海拔和经纬度具有一定的相关性。

参考文献

- [1] 张秀娟, 芦清, 何春阳. 药材中微量元素测定方法的研究进展[J]. 药物评价研究, 2017, 40(4): 566-570.
- [2] 周洁, 李晔, 刘洋, 等. 不同产地艾叶中主要化学成分的研究现状分析[J]. 中草药, 2022, 53(15): 4882-4894.
- [3] 刘衍季, 涂丽华, 虞佳, 等. 水飞蓟宾微量元素配合物的合成及其抗菌抗肿瘤活性研究[J]. 天然产物研究与开发, 2020, 32(9): 1576-1581.