

ICP-AES 测定广西巴豆不同 部位中的十种微量元素

张少梅^{1,2}, 王恒山¹, 陈振锋¹, 潘英明¹, 梁 宏^{1*}

(1. 广西师范大学 化学化工学院, 广西 桂林 541004; 2. 广西环境监测中心站, 南宁 530022)

摘 要: 高压密封消化罐消解法将晒干的广西巴豆的根、茎、叶、种子壳及种子进行消解, ICP-AES 同时测定其中 K、Cu、Fe、Zn、Ca、Mg、Mn、Al、Sr、Na 元素的含量, 该方法的加标回收率在 90.2%~114% 之间, RSD<5.57%, 测定结果符合分析要求。结果显示, Mn、Mg、Ca 在巴豆叶中含量最高, 种子中则富含 Zn、Cu、K、Na, 在种子壳中 Sr 的含量最高, 根中含量最高的是 Al, 而 K、Cu、Fe、Zn、Ca、Mg、Mn、Al、Sr、Na 十种元素在茎中分布均匀。

关键词: 广西巴豆; 高压密封消解法; ICP-AES

中图分类号: Q946.91 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3142(2009)06-0774-03

Determination of 10 microelements in *Croton tiglium* by ICP-AES

ZHANG Shao-Mei^{1,2}, WANG Heng-Shan¹, CHEN Zhen-Feng¹,
PAN Ying-Ming¹, LIANG Hong^{1*}

(1. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi Normal University, Guilin 541004,
China; 2. Environmental monitoring central station of Guangxi, Nanning 530022, China)

Abstract: The roots, stems, leaves, shells and seeds of *Croton tiglium* from Guangxi were digestion by high pressure digestion jar. The microelements in different parts of *C. tiglium* were determined by ICP-AES. The recovery rates of the method were 90.2%—114%, the relative standard deviations were less than 5.57%, the results were satisfying. The results showed that the leaves of croton tiglium had more Mn, Mg, Ca, the seeds had more Zn, Cu, K, Na, the content of Sr, Al in the shells, roots were most respectively. Ten elements (K, Cu, Fe, Zn, Ca, Mg, Mn, Al, Sr, Na) could be found in every parts of croton tiglium.

Key words: *Croton tiglium*; high pressure digestion; ICP-AES

中药的药理作用与微量元素含量及其存在状态密切相关, 元素形态及种类影响毒理生物学活性和生物利用价值。近年来人们不仅从中草药中提取有机有效成分, 且发现许多微量元素对防病治病有重要作用, 这些元素是维持人体正常生命活动不可缺少的。现代医学研究认为, 微量元素的存在能帮助药物达到归经部位, 并参与机体中酶、激素和维生素的生理调节过程, 促进机体代谢作用。测定中草药

中的微量元素含量对了解其作用机理有重要意义。

巴豆(*Croton tiglium*)隶属于大戟科巴豆属, 是一种灌木或小乔木, 又称猛子仁、刚子、巴菽、双眼龙等。该属全世界约有 800 种, 我国产 21 种, 分布在浙江南部、福建、江西、广东、海南、广西、贵州、四川和云南各省区。巴豆是一种著名的有毒植物, 其性味: 辛、热; 有大毒。在医药上有很大的开发应用价值, 其种子、茎、叶均为良好的土农药, 民间用其枝、

收稿日期: 2008-01-28 修回日期: 2009-02-25

基金项目: 广西重点实验室主任基金; 国家重点基础研究“973”计划前期研究专项 (2007CB516805) [Supported by the State Key Basic Research and Development Program (973) of China (2007CB516805)]

作者简介: 张少梅 (1980-), 女, 广西南宁人, 硕士研究生, 主要研究方向为药用植物与应用, E-mail: zhsh0047@163.com。

* 通讯作者 (Author for correspondence)

叶作杀虫药,巴豆全株入药,可作峻泻药,外用治恶疮、疥癣、风湿骨痛等。目前对巴豆种子研究较多,关于巴豆种子中的砷、锑、铋三种微量元素含量也有报道,但关于巴豆全株植物(根、茎、叶、巴豆壳、巴豆种子)的微量元素的研究未见报道。本文通过消解方法的比较,采用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)对巴豆全株植物不同部位中的 K、Cu、Fe、Zn、Ca、Mg、Mn、Al、Sr、Na 等 10 种人体必需的微量元素的进行同时测定。本文首次对巴豆全株植物不同部位的微量元素含量进行报道,为进一步开发其药理、毒理提供科学理论依据。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

所选植物巴豆产于广西桂林市临桂县两江镇山

口村;仪器为 ICP-AES(美国 PerkinElmer 公司);高压密封消解罐(PTFE)。

1.2 主要试剂及标准溶液

所用试剂均为分析纯,水为亚沸水。

K、Cu、Fe、Zn、Ca、Mg、Mn、Al、Sr、Na 的标准溶液浓度为 1 g/L,用时逐级稀释至所需浓度。

1.3 样品处理

(1)预处理:将干燥的巴豆根、茎、叶、巴豆壳、种子用不锈钢小刀削碎,用亚沸水洗净后置于 70 ℃烘箱 12 h,取出放入干燥器中冷却恒重备用。(2)准确称取巴豆的根、茎、叶、巴豆壳、种子各 0.5000 g,分别置于 5 个高压密封消解罐中,每个消解罐中加入 5 mL 硝酸+1 mL 高氯酸浸泡 12 h,把盖拧紧放入 110 ℃烘箱中高温消解 4 h,取出冷却后将消化罐的盖打开过夜,待白烟全部冒尽,得到澄清液,消解液过滤后转移到 50 mL 容量瓶中,亚沸水定容,摇

表 1 元素分析谱线的波长
Table 1 Analytical lines of elements determined

元素 Element	Ca	Sr	Fe	Cu	Zn	Mn	Al	K	Mg	Na
波长 Wavelength(nm)	393.4	407.8	238.2	324.7	213.8	257.6	396.2	404.7	285.2	588.9

表 2 元素检出限
Table 2 Detection limits of elements determined

元素 Element	K	Zn	Mn	Cu	Sr	Fe	Al	Mg	Na	Ca
检出限 Limit (μg/mL)	1020	0.0292	7.93×10^{-4}	7.41×10^{-4}	3.66×10^{-4}	0.102	0.0148	0.0015	0.9424	0.05

匀,同时作试剂空白液,供 ICP-AES 测定。

1.4 ICP-AES 仪器工作条件

入射功率:1100 W;冷却气流量:15 L/min;辅助气:0.2 L/min;雾化器流量:0.8 L/min;样品提升量:1.5 mL/min;观测高度:自动优化。分析线波长的选择:分析线波长是根据样品来源,分析样品中存在的离子及各元素间的干扰情况以及仪器对该种元素的检测灵敏度而确定(表 1)。

1.5 方法的检出限

取 6 次平行测定空白溶液的结果,按 IUPAC 规定($DL = X_{\text{空白}} + 3SD$)得出各元素检出限结果(表 2)。

1.6 精密度及加标回收率试验

出于验证该方法的可靠性,我们进行了加标回收实验,通过添加样品值的 0.5~2 倍的标准溶液,各元素的回收率都在 90.2%~114%之间,通过 6 次平行测定,RSD 在 0.32%~5.57%之间,说明本法具有

较好的准确度和精密度,符合分析要求(表 3)。

2 测试结果与分析

利用 5 mL HNO_3 + 1 mL $HClO_4$ 作为消解体系,采用电感耦合等离子体发射光谱对广西巴豆全株植物不同部位中的 10 种人体必需的微量元素进行测定(表 4)。从表 4 结果看出,广西巴豆不同部位金属含量是有区别的,这与植物不同部位的功能作用、新陈代谢和对元素的吸收有关。Fe、K、Ca、Mg、Mn、Al、Na 等含量较为丰富,也是人体所必需的元素。本实验研究发现,这几种金属在广西巴豆不同部位中的分布情况如下:K:种子壳>叶>茎>种子>根; Zn:种子>叶>茎>种子壳>根; Mn:叶>茎>种子壳>种子>根; Cu:种子>叶>茎>种子壳≈根; Fe:根>种子>茎>种子壳>叶; Al:根>叶>种子壳>茎>种子; Mg:叶>种子壳>

种子>根>茎; Na: 种子壳>茎>叶>种子>根;
Ca: 叶>茎>种子>种子壳>根; Sr: 种子壳>茎
>叶>根>种子。

于其它部位相比, Mn、Mg、Ca 在巴豆叶中含量
最高, K、Zn、Cu、Al 其次, 种子中则富含 Zn、Cu、K、

Na, 在种子壳 Sr 含量最高, 根中含量最高的是 Al,
而 K、Cu、Fe、Zn、Ca、Mg、Mn、Al、Sr、Na 10 种元素
在茎中分布均匀。微量金属元素对人体的细胞代
谢、生物合成及生理功能起着重要作用。微量元素
Mn 对心血管有益, 它在人体内参与人体中糖及脂

表 3 方法的精密度及加标回收率
Table 3 The precisions and recovery rates of method

元素 Element	根 (%) Root RSD	茎 (%) Stem RSD	叶 (%) Leaf RSD	种子壳 (%) Shell RSD	种子 (%) Seed RSD	加标回收率 (%) Recovery rate
K	2.04	1.35	0.32	1.62	0.87	102
Zn	5.57	3.20	3.71	2.39	1.68	99.9
Mn	1.15	1.91	1.93	1.28	0.62	104
Cu	3.01	3.62	2.02	0.39	0.68	90.2
Fe	3.80	1.87	4.14	2.88	3.57	96.7
Al	0.37	1.22	1.75	0.33	1.41	103
Mg	1.37	0.39	0.53	1.25	1.17	114
Na	1.47	1.26	3.17	0.81	2.76	101
Ca	0.82	0.17	1.21	0.52	1.14	98.5
Sr	0.91	0.42	0.43	0.51	1.35	93.8

表 4 不同部位的微量元素含量
Table 4 The contents of metal elements
in different parts of *Croton tiglium*

元素 Element	根的测 定值 Root ($\mu\text{g/g}$)	茎的测 定值 Stem ($\mu\text{g/g}$)	叶的测 定值 Leaf ($\mu\text{g/g}$)	种子壳的 测定值 Shell ($\mu\text{g/g}$)	种子的 测定值 Seed ($\mu\text{g/g}$)
K	2 328	6 855	22 820	32 200	4 964
Zn	3.902	18.51	19.62	10.51	27.49
Mn	85.52	682.4	1 924	245.5	90.98
Cu	2.564	3.804	5.636	2.545	9.269
Fe	166.9	36.12	21.1	34.0	38.08
Al	426.8	81.83	255.7	101.7	8.717
Mg	1685	734.5	7305	3436	2 443
Na	156.5	383.1	341.8	454.5	167.7
Ca	33 610	106 100	148 700	43 790	68 940
Sr	4.790	6.383	5.511	9.043	1.853

肪代谢、对血糖、血脂和血压维持正常水平有生物作用。Mg 可促进心肌代谢, 预防和减少高血压、高血脂的发生。Ca 是人体不可缺少的元素, 是人体健康的必要条件, 而巴豆叶中 Mn、Mg、Ca 含量丰富, 所以采用巴豆叶入药能使人体心肌、脂肪等代谢维持正常水平。Zn、Cu、K 在巴豆种子中含量较高, Cu 和 Zn 在人体内参与许多酶的代谢, 能促进铁的吸收, 对免疫功能具有调节作用。K 参与蛋白质、碳水化合物和能量的代谢及物质转运, 有助于预防和治疗高血压。巴豆种子入药起到可促进人体对铁的吸收和物质能量之间的转化。Sr 能促进骨骼生长发育、防治和治疗心血管病, 测定结果显示, 在种子壳

中 Sr 含量最高, 其入药可使生命长寿。根中含量最高的是 Al, 巴豆根入药时不可过多, 因为人体中 Al 含量过多时会引起老年痴呆症。值得注意的是, 孟君等(2005)报道 As、Sb 和 Bi 在巴豆种子中的含量分别为 0.14、0.19 和 0.25 $\mu\text{g/g}$, As、Sb 和 Bi 均为有毒元素, 这也是巴豆有毒的一个重要因素。综上所述, 巴豆作为传统中药其药理极有可能与各种金属微量元素有关。

参考文献:

- 中国科学院中国植物志编辑委员会. 1997. 中国植物志(第 43 卷第 2 分册)[M]. 北京: 科学出版社, 16
- Chen J(陈军), Yao C(姚成). 2005. Determination of constant and trace elements in *Ranunculus ternatus* by ICP-AES(ICP-AES 法测定猫爪草中常量及微量元素)[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*(光谱学与光谱分析), 25(4): 560-562
- Chen H(陈浩), Liu HL(刘汗兰), Dong YY(董元彦). 2001. Study on the relationship between rare earth element and traditional Chinese medicine(稀土元素与中药关系的探讨)[J]. *Guangdong Trace Elements Sci*(广东微量元素科学), 8(3): 1-8
- Deng SP(邓胜平), Li J(李俊). 2005. Determination of Cu, Fe, Zn, Ca, Mg, Mn and Co in the seed of *Schisandra propinqua* (ICP-AES 同时测定满山香子中的铜、铁、锌、钙、镁、锰和钴)[J]. *Chin J Spectroscopy Lab*(光谱实验室), 22(1): 17-20
- Ding YZ(丁岩芝), Chen D(陈桐), Lu XY(卢肖永), et al. Initial study on determination of trace elements in wild-figwort by ICP-AES. (ICP-AES 测定野玄参中微量元素)[J]. *J Guizhou Univ Tech (Sci Edi)*(贵州工业大学学报·自然科学版), 34(4): 28-30

(下转第 743 页 Continue on page 743)

致谢 本文得到神农架自然保护区管理局廖明尧局长和赵本元高级工程师的大力支持,谭志强、徐海清、赵玉成3位站长和北京林业大学的李广起、邢明亮、赖阳均、何凤丹等在野外调查中的协助,在此深表感谢。

参考文献:

- 林鹏. 1986. 植物群落学[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 79—91
- 全国强, 谢家骅. 2002. 金丝猴研究[M]. 上海: 上海科技教育出版社, 79—102
- 汪松, 杨朝飞, 郑光美, 等. 1998. 中国濒危动物红皮书(兽类)[M]. 北京: 科学出版社, 65—68
- 张荣祖, 金善科, 全国强, 等. 1997. 中国哺乳动物分布[M]. 北京: 中国林业出版社, 61
- 朱兆泉, 宋朝枢. 1999. 神农架自然保护区科学考察集[M]. 北京: 中国林业出版社, 107—121
- Ge JW(葛继稳), Wu JQ(吴金清), Zhu ZQ(朱兆泉), et al. 1997. Studies on plant diversity and present situation of conservation in Shennongjia Biosphere Reserve, Hubei, China(神农架生物圈保护区植物多样性及其保护现状的研究)[J]. *J Wuhan Bot Res* (武汉植物研究), 15(4): 341—352
- He CR(贺昌锐), Chen FQ(陈芳清). 1997. The analysis of chinese endemic genera of the spermatophytes in Shennongjia(神农架种子植物中国特有属的分析)[J]. *Guihaia*(广西植物), 17(4): 317—320
- Li BG, Zhang P, Watanabe K, et al. 2003. A dietary shift in sichuan snub-nosed monkeys[J]. *Acta Theriol Sin*, 23(4): 358—360
- Li XW(李锡文). 1996. Floristic statistics and analyses of seed plants from China(中国种子植物区系统计分析)[J]. *Acta Bot Yunnan*(云南植物研究), 18(4): 363—384
- Li YM(2006). Seasonal variation of diet and food availability in a group of sichuan snub-nosed monkeys in Shennongjia nature reserve, China[J]. *American Journal of Primatolog*, 68: 217—233
- Li YM(李义明), Liao MY(廖明尧), Yu J(喻杰), et al. 2005. Effects of annual change in group size, human disturbances and weather on daily travel distance of a group in sichuan snub-nosed monkey (*Rhinopithecus roxellana*) in Shennongjia Nature Reserve, China(社群大小的年变化、气候和人类活动对神农架自然保护区川金丝猴日移动距离的影响)[J]. *Biodiversity Sci* (生物多样性), 13(5): 432—438
- Ou Z(欧芷阳), Yang XB(杨小波). 2008. Comparison on genus of seed plants Tongguling and Wuzhishan national Nature Reserve, Hainan Island(海南铜鼓岭与五指山种子植物属的比较研究)[J]. *Guihaia*(广西植物), 28(3): 344—351
- Wu CY(吴征镒). 1991. The areal-types of Chinese genera of seed plants(中国种子植物属的分布区类型)[J]. *Acta Bot Yunnan* (云南植物研究), Suppl. IV: 1—139
- Wu CY(吴征镒). 1993. Addenda et corrigenda ad typi arealorum generorum spermatophytorum sinicarum(“中国种子植物属的分布区类型”的增订和勘误)[J]. *Acta Bot Yunnan* (云南植物研究), Suppl. IV: 141—178
- Zheng Z(郑重). 1993. A preliminary study on the flora of vascular plants in Shennongjia, China(神农架维管植物区系初步研究)[J]. *J Wuhan Bot Res* (武汉植物研究), 11(2): 137—148
- Zhu ZQ(朱兆泉). 2003. Study on golden monkey in Shennongjia Natural Reserve(神农架金丝猴生态学研究)[J]. *Hubei Fore Sci Tech* (湖北林业科技), Suppl: 46—52
- Guli ke mu A(古丽克孜·阿日甫). 2006. Determination of 10 microelements in uighur medicine by ICP-AES with microwave digestion(微波消解-ICP-AES同时测定维吾尔医药中多种元素含量)[J]. *Chin J Spectroscopy Lab*(光谱实验室), 22(5): 987—990
- Han CR(韩长日), Song xp(宋小平), Chen GY(陈光英). 2005. The determination of microelements and rare-earth elements in *Calophyllum membranaceum* Gardn leaves(薄叶红厚壳叶中微量元素和稀土元素的测定)[J]. *Guihaia*(广西植物), 29(5): 453—454
- Han CR(韩长日), Song xp(宋小平), Chen GY(陈光英). 2004. Determination of microelements and rare-earth elements in *Crateva trifoliata* leaves(赤果鱼木叶中微量和稀土元素的测定)[J]. *Guihaia*(广西植物), 24(4): 383—384
- Liang Y(梁英), Pan YM(潘英明). 2002. New environment-friendly pesticides; plant
- Pesticides(新型环保农药—植物农药)[J]. *J Guilin Institute Electronic Tech* (桂林电子工业学院学报), 22(3): 46—49
- Liang Y(梁英), Pan YM(潘英明). 2000. Analysis of oil from seeds of *Croton Tigilium* by GC-MS(巴豆种子油的GC-MS分析)[J]. *Chin J Spectroscopy Lab*(光谱实验室), 19(6): 748—750
- Meng J(孟君), Xie JX(谢建新), Deng BY(邓必阳), et al. 2005. Determination of arsenic, antimony and bismuth in croton fruit by microwave digestion hydride generation inductively coupled plasma Atomic emission spectrometry(微波消解氢化物发生-ICP-AES测定巴豆中砷锑铋)[J]. *J Guangxi Normal Univ* (Nat Sci)(广西师范大学学报·自然科版), 23(2): 71—73
- Mo FS(莫凤珊), Chen J(陈杰). 2005. Analysis on trace elements in Chayotes(佛手瓜微量元素含量的测定)[J]. *Guangdong Weiliang Yuansu Kexue*(广东微量元素科学), 12(9): 67—68
- Wang XP(王小平), Gao WJ(高伟健), Xiang SL(项苏留). 2006. Study on the characteristics and compositions of fine particles left in the solution after decomposition of plant samples(植物样品消解后残留颗粒物元素组成研究)[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*(光谱学与光谱分析), 26(2): 384—352
- Wang SQ(王守箴). 2005. Determination of nine rare elements in *loslonicerae* by ICP-AES(电感耦合等离子体发射光谱法测定金银花中的九种微量元素)[J]. *Chem Engineer*(化学工程师), 18(8): 28—30
- Wan L(万莉), Zhou ZH(周振海). 2003. Study on pharmacological action of *Crotonigilium*(巴豆的药理研究进展)[J]. *J Jiangsu Trad Med*(江苏中药), 24(11): 60—61
- Yan RW(严睿文). 2005. Determination of 13 elements in purslane by ICP-AES(微波溶样-ICP-AES法测定马齿苋中13种元素)[J]. *J Anhui Norm Univ (Sci Edi)*(安徽大学学报·自然科学版), 29(5): 83—86

(上接第 776 页 Continue from page 776)