

## ◇ 药理药化 ◇

## 太子参水提液中金属元素形态研究

韩超<sup>1</sup>, 杨妙峰<sup>1</sup>, 陈军辉<sup>3</sup>, 王小如<sup>1,2</sup>, 黎先春<sup>3</sup>

(1. 厦门大学化学化工学院·现代分析科学教育部重点实验室, 福建 厦门 361005;

2. 中国海洋大学化学化工学院, 山东 青岛 266003;

3. 国家海洋局第一海洋研究所·青岛现代分析技术及中药标准化重点实验室, 山东 青岛 266061)

**摘要:**目的 对太子参水提液中 3 种金属元素 Cu, Mn, Zn 进行形态研究。方法 采用电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 测定太子参及太子参水提液中 3 种金属元素的含量, 并用反相高效色谱 (RP-HPLC) - 电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 联用技术对太子参水提液中的 Cu, Mn, Zn 元素进行形态分析。结果 太子参水提液中金属元素 Cu, Mn, Zn 含量较高, 其中 Cu, Mn, Zn 均主要以结合态形式存在。结论 该实验所建立的 HPLC-ICP-MS 分析方法是太子参水提液中金属元素形态分析的良好方法。

**关键词:**太子参; 形态分析; 离子体质谱测定**中图分类号:** R284.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-0805 (2006) 10-1865-02**Study on the Elements and Element Speciation in the Extract of Taizishen**HAN Chao<sup>1</sup>, YANG Miaofeng<sup>1</sup>, CHEN Junhui<sup>3</sup>, WANG Xiaoru<sup>1,2</sup>, LIXianchun<sup>3</sup>

(1. Department of Chemistry and the Key Laboratory of Analytical Science of the MOE, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266003, China; 3. Qingdao Key Lab of Analytical Technology Development and Standardization of Chinese Medicines, Oceanographic First Institute of SOA, Qingdao 266061, China)

**Abstract: Objective** To develop a modern analysis method for speciation of metal elements (Cu, Mn, Zn) in Taizishen. **Methods** The contents of three elements in Taizishen and the extract of Taizishen were determined by ICP-MS, and the coupling of high performance liquid chromatography (HPLC) with inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was applied for elemental speciation. **Results** In the extract of Taizishen, the contents of Cu, Mn, Zn were high, and the organic speciation of Cu, Mn, Zn were the main speciation. **Conclusion** The HPLC-ICP-MS method is efficient to separate inorganic speciation and organic speciation of the metal elements in Taizishen.

**Key words:** Taizishen; Elemental speciation; HPLC-ICP-MS

太子参系常用中药, 它为石竹科 (Caryophyllaceae) 植物孩儿参 *Pseudostellaria heterophylla* (Miq.) Pax 的干燥块根。具益气健脾、生津润肺之功。用于治疗脾虚体倦、食欲不振、神经衰弱和小儿病后体力恢复, 为补气药中的一味清补之品<sup>[1]</sup>。有关中药微量元素分析方法已有广泛报道, 但大部分集中在元素总量的测定。事实上, 中药中微量元素对生物体的毒性以及可利用性往往不是取决于它们的总浓度, 而在于其存在的化学形态。某种元素的一种形态对人体可能有毒害作用, 而另一种存在形态则可能无毒, 可见元素活性与其形态密切相关<sup>[2]</sup>。研究表明, 锌、锰、镁、铜等生命元素与人体胰岛素分泌和葡萄糖的利用有关, 可能在其降血糖方面发挥了重要作用<sup>[3]</sup>。本实验在前期研究的基础上, 首次对太子参水提取液中 3 种金属元素锌、锰、铜的存在形态进行了研究, 将反相液相色谱 (RP-HPLC) - 电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 应用于太子参元素形态分析领域, 为太子参药理活性的进一步研究提供科学依据。

本研究结合中草药微量元素形态分析的层次模式, 用 C<sub>18</sub>柱

分离、电感耦合等离子质谱法 (ICP-MS) 研究了太子参水提液中锌、锰、铜元素的含量及化学形态。

**1 仪器与材料**

1.1 仪器 Agilent 4500 ICP-MS, Agilent 1100 高效液相色谱仪, 上海新科微波技术研究所生产的 MK-III 光纤压力自控密闭微波溶样系统, M I KRO 22R 高速离心机。

1.2 试剂与药品 水为超纯水 (18M $\Omega$ ), 甲醇 (HPLC 级试剂, 德国 MERCK 公司), 硝酸 (优级纯, 中国医药集团上海化学试剂公司)。

1.3 样品 太子参购自福建柘荣。

**2 方法与结果**

2.1 色谱条件 色谱柱为大连依利特公司 SinoChrom ODS-BP (4.6 mm  $\times$  200 mm, 5  $\mu$ m), 流动相为水-0.1 mol  $\cdot$  L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> (先纯水洗脱 15 min, 然后切换至 0.1 mol  $\cdot$  L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> 洗脱 35 min), 检测波长为 205, 254 nm, 进样量为 20  $\mu$ l, 柱温为室温, 流速为 0.4 ml  $\cdot$  min<sup>-1</sup>。

2.2 常规水浴提取 准确称取 2.0 g 烘干的太子参样品放入 100 ml 具塞锥形瓶中, 加入 80 ml 沸腾的超纯水, 放在 100 $^{\circ}$ C 水浴中维持 15 min, 立即离心, 取上清液过慢速滤纸, 向残渣中加入 15 ml 超纯水, 离心后过滤, 合并两次滤液转移入 100 ml 容量瓶中, 用超纯水定容至刻度, 取出 5 ml 过 0.45  $\mu$ m 滤膜制备待测液, 以

· 1865 ·

收稿日期: 2005-12-20; 修订日期: 2006-03-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 20235020)

作者简介: 韩超 (1977-), 男 (汉族), 江苏淮安人, 现为厦门大学化学系在读博士研究生, 硕士学位, 主要从事中草药有效成分的提取研究、分离和质量标准研究。

超纯水为空白。用同一过程制备样品一式 3份。  
 2.3 元素总量的测定 元素总量采用微波密封全消解后通过 ICP-MS测定得到,其准确度通过测定标准参考物质茶叶和灌木叶中相同元素来监控。分别称取烘干的太子参样品及标准物质约 0.2g于聚四氟乙烯溶样罐中,加入 5ml浓硝酸,加盖预消化后过夜,放入 MK-III光纤压力自控密闭微波溶样系统消化 5min,每隔 1min压力升高一档,最终达到 3档(约 15大气压),自然冷却后定容至 50ml,每种样品平行一式 3份。所选 3种元素总量的测定结果列于表 2。从中可以看出:两种参考物质中 3种元素的测定值均与推荐值吻合,因此样品太子参在相同条件下测得各元素的浓度作为各自总量值。溶液样品空白测定,以其 3倍作为检出限(D.L.)计算方法,ICP-MS对 3种元素的检出限均低于 1ng·ml<sup>-1</sup>,可以满足分析研究要求。

表 1 ICP-MS工作参数

参数	设定值	参数	设定值
RF功率	1200 W	S/C温度	2.0
采样锥孔径	1.0 mm	截取锥孔径	0.4 mm
等离子气体流量	16.0 L·min <sup>-1</sup>	辅助气流量	1.0 L·min <sup>-1</sup>
载气流量	0.98 L·min <sup>-1</sup>	分辨率	0.7 AMU
各元素积分时间	300 ms	测量循环次数	3
样品提升率	1.0 L·min <sup>-1</sup>	分析室气压	2.23 × 10 <sup>-5</sup> Pa

表 2 标准物质及太子参中金属元素测定结果

元素	茶叶		灌木叶		太子参样品	太子参提取液
	测定值	参考值	测定值	参考值		
Mn	1138 ± 68	1240 ± 40	56 ± 1.0	61 ± 3	74.0 ± 1.0	17.4 ± 0.8
Cu	15.8 ± 0.7	17.3 ± 1.0	6.4 ± 0.2	6.6 ± 0.3	5.7 ± 0.2	2.9 ± 0.1
Zn	25.3 ± 0.5	26.3 ± 0.9	53.0 ± 0.6	55.0 ± 1.0	38.6 ± 0.7	13.6 ± 0.3

n = 3

2.4 水浸液中 3种元素的化学形态 根据文献<sup>[4]</sup>报道,有机态元素能很好地保留于 C<sub>18</sub>柱上,并且可被稀硝酸洗脱下来。实验了不同流动相包括:0.1, 0.2, 0.5 mol·L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>,发现这 3种体系都能使游离态和结合态完全分开,从保护色谱柱的角度出发,本工作选择了 0.1 mol·L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>作为洗脱液。见图 1。文献<sup>[5]</sup>指出,在 HPLC-ICP-MS法分析元素形态的过程中,流动相最适流速为 0.1~1.0 ml·min<sup>-1</sup>;如果流动相的流速过大,会降低等离子体的稳定性。通过实验筛选,发现流速在 0.4 ml·min<sup>-1</sup>的条件下,即能满足 HPLC对各元素的形态分离,也不会导致流动相在 ICP-MS的雾化室中积累,HPLC-ICP-MS也能保持稳定准确测定。本文考察了进样量对分析结果的影响,发现进样量为 20 ml时分析结果良好,如果进样量过大,会造成离子强度过强,ICP-MS会中断扫描检测,如果进样量太小,某些离子强度低于 ICP-MS检测限,无法检出。

为了确认在图 1中出现的峰为结合状态的峰,选择向浸取液中加入待测元素的标准溶液,使游离态的浓度增加,结果在原来峰这前出现一个高峰,因此可以认定先出的峰为游离态,后出的峰为结合态。结果见图 2。

3 讨论

等离子体质谱法(ICP-MS)以其超高灵敏度、非常低的检测限(大部分元素在 pg·ml<sup>-1</sup>以下,有些甚至达到 fg·ml<sup>-1</sup>量级)、宽的动态范围(可达 10<sup>7</sup>)以及多元素同时检测能力成为中药微量元素强有力的检测手段并得到越来越广泛的应用。本实验正是基于对等离子体质谱的特点,将该技术与 C<sub>18</sub>反相色谱柱联用,结果表明能够有效地分离并测定太子参中的游离态和结合态。本研究的进一步工作将采用包括液相色谱-质谱在内的方法鉴定上述元素结合态的结构及分子量。

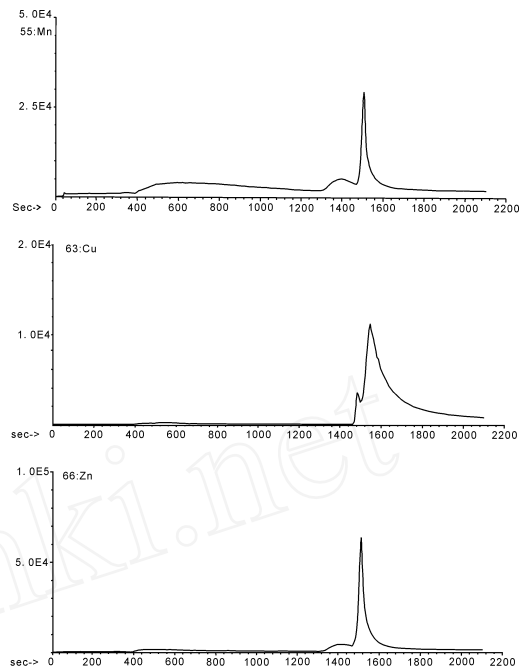


图 1 太子参提取液中 Mn, Zn, Cu元素形态分析 ICP-MS图

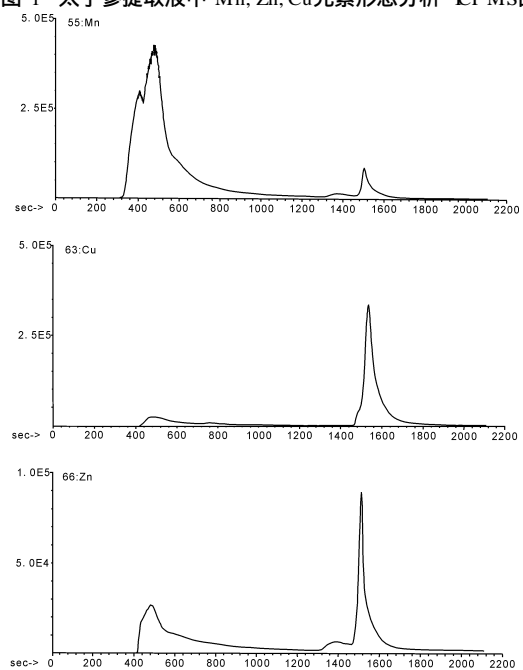


图 2 太子参提取液中 加入待测 Mn, Zn, Cu元素形态分析 ICP-MS图

参考文献:

[1] 刘斌,陈颖. 关于太子参的研究概述. [J]. 武夷科学, 2003, 19: 172.  
 [2] 吴熙鸿,孙大海,王小如,等. 聚焦微波浸取-C<sub>18</sub>(18)反相色谱柱分离-流动注射-电感耦合等离子体质谱联用技术测定龙胆草浸取液中的金属离子及其结合态[J]. 光谱学与光谱分析, 2002, 22(1): 75.  
 [3] 李磊,谢明勇,王小如,等. 青钱柳植物药中生命元素的溶出特性及其化学形态研究[J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(5): 707.  
 [4] 林建明,杨瓦原,黄本立,等. FI-ICP/AES法分析茶叶浸取液中多元素的形态[J]. 分析测试学报, 1993, 12(6): 49.  
 [5] Karen L. Sutton, Joseph A. Canuso. Liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Chromatogr A. 1999, 856(2): 243.