

# 西洋参多糖及总皂苷中无机元素的 ICP/MS 法测定

陈军辉<sup>1</sup>, 谢明勇<sup>1</sup>, 杨妙峰<sup>2</sup>, 傅博强<sup>2</sup>, 王小如<sup>2</sup>

(1. 南昌大学食品科学教育部重点实验室, 南昌 330047; 2. 厦门大学化学系现代分析科学教育部重点实验室, 厦门 361005)

**摘要:** 采用电感耦合等离子体发射光谱—质谱联用法(ICP/MS), 对西洋参样品、西洋参多糖、西洋参总皂苷中无机元素 Mg、Al、P、Ca、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Sr、Mo、Cd、Pb 的含量进行测定分析。结果表明, 西洋参多糖中各种元素的含量均明显高于西洋参样品, 而不同方法提取的多糖中元素含量有一定差异; 西洋参总皂苷中 Cr、Ni、Cu、Zn、Pb 元素的含量明显高于西洋参样品, 而其它元素含量较低。这就为西洋参多糖、西洋参皂苷的综合开发利用及其药效提供理论依据。

**关键词:** 西洋参; 西洋参多糖; 总皂苷; ICP/MS; 无机元素

**中图分类号:** R284.1 **文献标识码:** B **文章编号:** 1005-5320(2005)02-0020-02

西洋参(*Panax quenquifolium. L*) 又名西洋人参、洋参、花旗参、广东人参, 为五加科植物。西洋参主产于美国、加拿大及法国, 近年我国亦有栽培。西洋参味苦, 性凉, 入心、肺、肾经, 功能以补益为主, 可滋阴降火、益气生津<sup>[1]</sup>。有文献<sup>[2]</sup>报道西洋参多糖和皂苷有诸多药理作用, 西洋参皂苷具有调节中枢神经、抗氧化、抗疲劳、改善造血等作用; 西洋参多糖对机体具有满意的免疫增强作用。还有报道<sup>[3]</sup>显示, 西洋参多糖对异常增高的血糖有降低作用, 而且可以减少放射性物质对机体的损害, 促进机体核酸和蛋白质的合成。随着生物化学的迅速发展, 中药有机活性物质与无机元素的关系越来越引人注目。而西洋参活性成分与无机元素关系的研究远较对其有机成分的研究为少, 其中宋晓凯<sup>[4]</sup>应用电感耦合等离子体发射光谱法, 对国内外 10 种不同产地西洋参中 Fe、Cu、Zn、Mn 4 种人体必需微量元素的含量进行测定, 陈燕萍<sup>[5,6]</sup>等测定了西洋参叶二醇组皂甙和总皂甙中 10 种无机元素, 关于西洋参根多糖和总皂甙无机元素含量的测定未见报道, 本实验首次将 ICP-MS 法应用于西洋参有效物质无机元素研究领域, 弥补了文献中测定方法灵敏度低测定元素种类少的缺陷, 并为其质量评价, 药效提供基础数据。

## 材料与方 法

### 1 样品来源

本实验所用的西洋参样品为东北吉林产。

收稿日期: 2004-11-19

作者简介: 陈军辉(1978-), 男, 在读硕士研究生, 研究方向: 天然产物与营养研究。

### 2 仪器与设备

MK-II 型光纤压力自控密闭微波快速消解系统: 煤炭科学研究总院上海分院新科微波溶样技术研究所, 4500 系列电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS): 美国 Agilent 公司, Milli-Q<sup>50</sup> 超纯水处理系统: 美国 Millipore 公司, AJ100 型电子天平: 瑞士 Mettler-Toledo 公司。

### 3 试剂

超纯水(18.2M $\Omega$ )、硝酸、双氧水为优级纯(G. R.), 含 Mg, Al, P, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Mo, Cd, Pb 离子的混标(5  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ), 用时配成 1, 4, 16, 50, 100, 200 ng/ml。标准参考物灌木枝叶组合样 GBW07603(GSV-2, 采自青海大柴旦), 茶叶 GB07605(GSV-4, 采自江西婺源), 由地矿部化探分析质量监控站提供。

### 4 方 法

#### 4.1 样品的制备

西洋参样品、西洋参多糖、西洋参总皂苷分别研磨后过 60 目筛, 103  $\pm$  2 $^{\circ}\text{C}$  烘至恒重供消化用。

#### 4.2 样品的消化

每份样品精确称取 0.2g, 放入 PTFE 消解罐中, 加入 5 ml 浓硝酸, 室温下预消化过夜。放入消化外罐在微波消解系统中消化。消解条件: 满功率(800W), 1 个压力(0.5MPa) 1min, 2 个压力(1.0MPa) 1 min, 3 个压力(1.5MPa) 3 min。自然冷却后取出。加 2 ml 30% 双氧水, 2 个压力微波溶样 3 min, 冷却后取出, 移入 50 ml 容量瓶中, 用超纯水定容至刻度。标准参照物和空白采用同样方式消解。每种样品和试剂空白一式三份。

#### 4.3 无机元素测定

用 ICP-MS 测定。先测定 1, 4, 16, 50, 100, 200 ng/ml 的标准溶液中各元素含量, 其结果绘制成标准工作曲线。然后依次测定按 4.2 方法消解标准参照物和各西洋参样品。ICP-MS 工作参数见表 1。

表 1 ICP/MS 工作参数

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

### 结果与讨论

#### 1 方法学评价

为了考察本方法的准确度, 以相同条件分析了国家一级标准物质灌木枝叶组合样 GBW07603 (GSV-2, 采自青海大柴旦)、茶叶 GB07605 (GSV-4, 采自江西婺源), 结果表明各元素的回收率在 81%~124% 的范围内, 测定结果准确可信。

#### 2 无机元素的测定结果

按 4.2 中所述方法消解西洋参样品, 元素的测

表 2 无机元素测定结果(μg/g)

|                 | 西洋参    | 回流法提取<br>粗多糖 | 微波法提取<br>粗多糖 | 超声法提取<br>粗多糖 | 酶解法提取<br>粗多糖 | 精制多糖    | 总皂苷    |
|-----------------|--------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------|--------|
| Mg              | 1900   | 5538         | 7602         | 1506         | 6432         | 5158    | 86.74  |
| Al              | 176.3  | 36.54        | 28.06        | 85.96        | 52.83        | 24.67   | 7.779  |
| P <sup>#</sup>  | 2.231  | 12.21        | 16.38        | 37.01        | 12.65        | 2.635   | 0.6691 |
| Ca <sup>#</sup> | 1.588  | 2.565        | 3.156        | 7.165        | 3.047        | 15.04   | 0.4326 |
| V               | 0.1890 | —            | 0.02214      | 0.03701      | 0.05633      | 0.07397 | —      |
| Cr              | 0.5369 | 1.935        | 2.105        | 5.085        | 2.199        | 0.3047  | 2.680  |
| Mn              | 38.01  | 136.9        | 111.2        | 211.5        | 88.35        | 22.52   | 4.303  |
| Fe              | 239.0  | 136.5        | 178.0        | 521.6        | 157.5        | 578.4   | 13.96  |
| Co              | —      | —            | —            | —            | —            | —       | —      |
| Ni              | 0.7331 | 0.9628       | 1.117        | 2.067        | 1.384        | 3.531   | 13.45  |
| Cu              | 2.478  | 3.741        | 3.154        | 4.868        | 3.861        | 6.463   | 16.64  |
| Zn              | 17.09  | 26.79        | 16.02        | 74.89        | 47.16        | 214.2   | 65.04  |
| As              | 0.1194 | 1.184        | 1.321        | 2.505        | 1.456        | 0.3288  | 0.1492 |
| Se              | —      | —            | —            | 0.06993      | 0.02416      | —       | —      |
| Sr              | 13.75  | 37.15        | 30.36        | 49.56        | 35.26        | 143.5   | 3.190  |
| Mo              | 0.1350 | 1.005        | 2.001        | 2.312        | 1.512        | 0.1108  | —      |
| Cd              | —      | 0.05873      | 0.06398      | 0.1119       | 0.05920      | —       | —      |
| Pb              | 0.5192 | 1.645        | 2.067        | 2.866        | 1.701        | 2.220   | 0.7665 |

注: 凡带“#”号的元素含量单位为 mg/g, “—”为未检出。

(下转 40 页)

定结果见表 2。

### 3 讨论

测定结果表明, 西洋参中的常量元素 Mg、P、Ca 元素含量很高, 元素 Mg 的测定结果与文献[7]报道基本一致, 而 Ca 元素的测定结果较此文献低, 这可能是由于西洋参样品产地不同。Fe、Al、Mn、Zn、Sr 等微量元素含量也较高。与文献[8]中报道的金寨县产西洋参主根中各元素测定结果有一定的差异。As、Cd、Pb 均是对人体具有潜在毒害作用的微量元素, 结果表明 As、Pb 的含量都低于 1.0mg/kg, 而 Cd 并未检测到。

除了 Al、V、Fe 之外, 西洋参多糖中的无机元素的含量均明显高于相应的西洋参样品中的含量, 说明在西洋参水提过程中无机元素也同时被提取出来。西洋参多糖中 As、Cd、Pb 元素的含量也高于西洋参样品, 所以在开发西洋参多糖类产品时应严格控制其中有毒微量元素的含量, 并采取一定的措施降低或出去其中的有毒微量元素, 以保证西洋参多糖产品的安全性。

由表 2 我们可以看出, 不同提取方法制备的西洋参多糖无机元素含量有一定差异, 尤其是超声提取法, Mg 元素含量明显低于其它方法, 而多数元素

含硫量高。结果见表 2。

### 1.3 石煤不同烘烤时间对魔芋硫含量影响比较

鲜魔芋经 1、12、24、36 h 用石煤烘烤后的硫含量结果分别为 0.054、0.179、0.554、1.250 g/kg, 从中可以看出随烘烤时间延长, 魔芋干中 SO<sub>2</sub> 含量逐步升高, 其间有明显的正相关关系 ( $r = 0.96$ ), 证实了硫是在魔芋干燥过程中浸入到魔芋干中的。

1.4 魔芋干燥加工点空气 SO<sub>2</sub> 含量 采集以石煤为燃料烘烤魔芋干的烘烤房空气 16 份, SO<sub>2</sub> 含量为 20.79~51.13 mg/m<sup>3</sup>, 均值 39.03 mg/m<sup>3</sup>, 高于国家标准<sup>[2]</sup>居住区大气 SO<sub>2</sub> 最高允许浓度 (0.15 mg/m<sup>3</sup>) 及车间空气 SO<sub>2</sub> 最高允许浓度 (15 mg/m<sup>3</sup>); 同时也明显高于当地大气 SO<sub>2</sub> 本底 (0.00 mg/m<sup>3</sup>) 和当地居室空气 SO<sub>2</sub> 本底 (0.11 mg/m<sup>3</sup>)。

## 2 讨论

2.1 安康地处秦岭与巴山的南北过渡地段, 属季风影响区, 环境极适宜魔芋生产, 是我国魔芋主产区之一, 年产数十万吨。但魔芋产品中存在魔芋精粉 SO<sub>2</sub> 含量过高的问题, 影响了食用安全。本次调查证实, 鲜魔芋天然含硫水平很低, 而经石煤烤烘后的魔芋干、加工成的魔芋精粉 SO<sub>2</sub> 含量则显著升高, 最高可高达鲜魔芋的 120 倍。

目前我国尚未制定魔芋精粉国家卫生标准, 如

参照国家食品添加剂卫生标准 GB2760-86 中规定 SO<sub>2</sub> ≤ 0.05g/kg, 地方标准<sup>[3]</sup>规定 ≤ 0.90 g/kg, 则魔芋干与精粉 SO<sub>2</sub> 含量全部超标, 最高分别超过上述标准的 55.8 倍和 2.6 倍。种植区没有含硫工业及其它含硫化学物质污染, 通过模拟对照实验及用石煤不同烘烤时间对魔芋干硫含量的影响实验, 均说明魔芋精粉 SO<sub>2</sub> 来源于石煤污染所致。

2.2 安康魔芋产区石煤资源丰富, 开采方便, 是当地生产生活主要燃料, 被农户直接用来烘烤干燥加工魔芋干, 燃烧时石煤中大量硫化物以气态形式排入空气, 致使鲜魔芋在形成魔芋干的烘烤过程中受污染, 因而魔芋精粉中同样含有高硫, 其污染途径类同石煤污染型氟中毒<sup>[4]</sup>。

### 参考文献:

- [1] 中华人民共和国国家标准. 食品卫生检验方法理化部分 [S]. 食品中亚硫酸盐残留量的测定方法, GB/T5009.1996.32.
- [2] 中国预防医学科学院卫生研究所. 车间空气监测检验方法 [M]. 第 2 版. 北京: 人民卫生出版社, 1982.
- [3] 四川省地方食用魔芋精粉标准 [S]. 四川省计量管理局批准, 1987.
- [4] 朱瑞文, 胡运森, 李道旺, 等. 石煤污染型地方性氟中毒 [J]. 中国地方病学杂志, 1985, (5): 1.

(上接 21 页) 的含量要高于另外几种提取方法, 西洋参精制多糖中 Fe、Sr 的含量最高。因此, 在西洋参多糖产品开发过程中, 可以根据产品的需要而采用不同的提取制备方法。西洋参总皂苷中元素 Cr、Ni、Cu、Zn、Pb 的含量较西洋参样品高, 可以初步推断此 4 种元素与西洋参皂苷类物质有结合作用, 而其它元素含量低于西洋参样品。

本实验采用 ICP/MS 对西洋参样品、西洋参多糖、西洋参总皂苷中多种无机元素进行测定比较, 为西洋参药理作用研究、西洋参多糖功能研究以及活性功能与无机元素关系研究提供可靠数据; 西洋参多糖生产工艺选择可以用本实验的元素测定结果作为参考。

### 参考文献:

- [1] 孟凡征, 李 柏. 西洋参 [M]. 北京: 北京科学技术出版

社, 2003.

- [2] 郑明权, 刘彦臣. 西洋参茎叶总皂苷和根多糖的药学研究进展 [J]. 中医药信息, 2000, (2): 12-13.
- [3] 孟 勤. 西洋参叶三萜皂甙成分与药理活性的研究 [D]. 淮南工业学院硕士学位论文, 2001.
- [4] 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): 230-231.
- [5] 陈燕萍, 王陆黎, 孟 勤, 等. 西洋参叶二萜组皂甙中无机元素分析 [J]. 人参研究, 1997, 2, 22-23.
- [6] 陈燕萍, 孙 平, 刘 伟, 等. 人参西洋参茎叶总皂甙中的多元素 X 射线荧光光谱法测定 [J]. 特产研究, 1995, 3: 59-60.
- [7] 韩金土, 王 辉. 火焰原子吸收光谱法测定人参和西洋参中微量元素 [J]. 信阳师范学院学报 (自然科学版), 2004, 17(2): 173-174.
- [8] 吴庆生, 杨道麟, 宛志沪. 金寨县产西洋参的不同药用部位微量元素比较分析 [J]. 特产研究, 1994, 2, 42-44.