

作者:

邵幼岩、蔡碧双、
林纪昀、徐金森

厦门大学
生命科学学院
细胞生物学与肿瘤细胞工程教育部
重点实验室

ICP-MS 测定 13 种糖尿病药膳常 用中药中的微量 元素

摘要

糖尿病的预防和治疗与微量元素密切相关，糖尿病发病的中心环节是胰岛素分泌不足和胰岛素抵抗（组织对胰岛素的敏感性下降）。微量元素能影响胰腺的分泌功能或组织胰岛素敏感性，从而参与糖尿病的发生。另一方面糖尿病患者因分泌代谢紊乱，一些能参与调节血糖的微量元素表现出

明显的不足或下降[1]。因此，必须有较高的摄入量才能满足机体代谢的需要。已有不少研究表明，糖尿病与环境因素、饮食结构和生活习惯因素中的微量元素密切相关。如铬（Cr），锌（Zn），锰（Mn），硒（Se）等与糖尿病的发生、发展、并发症的产生等有一定关系[2]。中华药膳是药物和食物有机结合的产物，具有广泛的民间基础。糖尿病常用药膳所用的材料涉及多种中药和食物，其中许多药膳材料富含多种微量元素[3]。

用电感耦合等离子体质谱 (inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS) 测定中草药中微量元素具有快速, 准确, 灵敏度高, 选择性好及多元素同时测定等优点, 比其他分析技术更具优越性, 是公认的较好的微量元素分析方法[4]。作者采用微波消解技术处理样品[5], 利用 ICP-MS 测定了川贝母等 13 种糖尿病药膳治疗常用中药的微量元素含量。通过比较糖尿病药膳治疗常用中药所含的铬 (Cr), 锌 (Zn), 锰 (Mn), 硒 (Se), 铜 (Cu) 和钒 (V) 6 种元素含量, 探讨各种微量元素与其降血糖活性的关系, 为药膳或中药治疗糖尿病提供实验依据, 并为其药理研究提供参考。

1 材料与方法

1.1 仪器、试剂及样品

ICP-MS 为美国 PerkinElmer 产品; 微波消解系统为美国 CEM 公司产品。实验中所用玻璃器具均在 10% 硝酸中浸泡 48 h 后, 再分别用蒸馏水和超纯水冲洗干净。

实验中所使用的 HNO_3 , H_2O_2 , HF 均为分析纯或优级纯; 含 Cr, Mn, Cu, Zn, Se 和 V 的标准储备溶液, 各元素的质量浓度均为 $10 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 购自美国 PerkinElmer。

一个有效的近红外方法能够有效地辨别出真实/符合规定的材料与假劣或超出规格的材料。主成份分析数据的化学计量学建模必须做到这一点。一旦模型开发了, 能够为一个训练有素的技术人员操作的常规分析所需的最低操作技能也应建立。对未通过的样品进行调查和驳回, 通过了的样品则批准进行进一步的测试。这样减少了不符合标准的材料进一步测试的昂贵费用。。

实验中分析测定用的 13 种中药样品均购于本地药店, 经厦门大学生命科学学院叶庆华教授鉴定, 包括川贝母 *Fritillaria cirrhosa* D. Don., 知母 *Anemarrhena asphodeloides* Bge., 麦冬 *Ophiopogon japonicus* (thunb.) Ker-Gawl., 党参 *Codonopsis pilosula* (Franch.) Nannf., 葛根 *Pueraria lobata*

(Willd.) Ohwi, 黄芪 *Astragalus membranaceus* (Fisch.) Bge. var. *mongholicus* (Bge.) Hsiao, 桑叶 *Morus alba* L., 山楂 *Crataegus pinnatifida* Bge., 生地黄 *Rehmannia glutinosa* Libosch., 熟地黄 *R. glutinosa* Libosch., 太子参 *Pseudostellaria heterophylla* (Miq.) Pax et Hoffm., 天花粉 *Trichosanthes kirilowii* Maxim. 和薏苡仁 *Coix lacryma-jobi* L. var. *ma-yuen* (Roman.) Stapf.。

1.2 样品含水量测定

所购样品于 $80 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 干燥 3 ~ 4 h, 粉碎后过 80 目筛, 在 $100 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 干燥至恒重, 计算各样品的含水量。实验中所获数据均以样品的干重 (DM) 为基准。

1.3 样品处理方法

精密称取已烘干的样品 0.2 g, 放入消解罐中。分别加入 5 mL HNO_3 , 1 mL H_2O_2 和 0.1 mL HF。加盖密闭后, 置于微波消解炉中, 按特定的微波消解程序进行消解 (5 min 内微波消解炉内温度由室温升至 120°C , 保持 10 min。随后在 5 min 内线性升温至 180°C , 并在 180°C 下继续消解 10 min)。消解完全后, 将样品的消解液转入 50 mL 量瓶中, 用少量水洗罐 3 ~ 4 次, 用超纯水定容至刻度, 混匀, 待测。同时, 加入 5 mL HNO_3 , 1 mL H_2O_2 和 0.1 mL HF 到消解罐中, 用同样方法制备样品空白溶液。每种样品和空白制备一式 3 份。

1.4 绘制标准工作曲线

精密吸取一定量的质量浓度为 $10 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 含有 Cr, Mn, Cu, Zn, Se 和 V 6 种元素的标准储备溶液, 用超纯水稀释配制质量浓度为 0, 10, 20, $40 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准溶液。上 ICP-MS 分析, 获取各种样品相应浓度的系列测定值。以测定值为纵坐标, 标准溶液质量浓度为横坐标, 绘制标准工作曲线, 由此求得各元素的线性方程及相关系数。

1.5 重复性和准确性试验

准确称取川贝母粉末 0.200 0 g, 按 1.2 项样品溶液制备方法操作, ICP-MS 测定 6 种微量元素含量, 平行实验 5 份, 计算各元素含量平均值及 RSD。

为检验实验所选的样品处理方法和测定方法的准确性, 选用知母和葛根两种样品进行加标回收率测定。分别取干燥的知母和葛根粉末 0.200 0 g, 置于微波消解罐中, 加入消解液 (5 mL HNO₃, 1 mL H₂O₂ 和 0.1 mL HF), 再精确加入适量的质量浓度为 10 μg · mL⁻¹ 含有 Cr, Mn, Cu, Zn, Se, V 6 种元素的标准储备溶液, 以 1.2 项同样的消解方法制备加标的样品溶液。然后用 ICP-MS 测定加标后样品溶液的 6 种微量元素的含量, 计算各元素的加标回收率及 RSD。

1.6 样品测定

利用 ICP-MS 在选定的测量条件下对 1.2 项所制备的 13 种样品溶液中的 C, Mn, Cu, Zn, Se, V 含量进行测定。每种样品各做 3 个平行实验, 经过统计, 得出各元素的含量均值。

2 结果与讨论

2.1 测试方法的可行性

根据 ICP-MS 测定的系列标准溶液所获得的数据绘制而得的 6 种元素的标准工作曲线, 其线性关系良好, 相关系数均大于 0.999, 表明可用于实际的样品浓度的分析测定。

经统计分析, 以川贝母为例验证方法的重复性实验中, Cu, Zn, Cr, Mn, V 5 种元素的 RSD 分别为 3.94%, 9.27%, 6.70%, 4.22%, 3.62% (元素未检测到)。由此可见, 5 种元素的 RSD 均 ≤9.27%, 表明采用本法测定的重复性很好, 符合痕量分析的要求。

实验以葛根和知母为例测定了 6 种元素的加标回收率, 测定结果见表 1。由表可见, 6 种元素的回收率都在 88.2% ~ 110.00%, RSD 均在 6.98% 以内, 说明本实验所采用的方法是可行的, 实验数据准确、可靠。

表 1 6 种元素加标回收率

元素	原含量 /μg · L ⁻¹	加入量 /μg · L ⁻¹	测得值 /μg · L ⁻¹	回收率 /%	RSD /%
Cr	5.51	1.00	6.50	99.00	4.96
Mn	22.84	25.00	48.80	103.84	5.59
Cu	12.51	25.00	38.30	103.16	1.53
Zn	13.65	25.00	35.83	88.72	1.00
Se	1.55	1.00	2.51	96.00	6.10
V	3.80	1.00	4.90	110.00	6.98

2.2 样品微量元素含量

川贝母、知母等 13 种药膳治疗常用中药的 6 种微量元素含量测定的结果见表 2。由表 2 可知, Cr, V 2 种元素在 13 种样品中含量的差别规律相似, 都以生地黄和熟地黄含量最高, 熟地黄含 Cr 和 V 最高, 分别为 11.82, 12.04 μg · g⁻¹ 生地黄次之, 含 Cr 量为 6.72 μg · g⁻¹, V 为 2.84 μg · g⁻¹。在 13 种样品中, 上述 6 种微量元素 Mn 含量较高, 且差别最大 (4.36 ~ 564.30 μg · g⁻¹)。其中桑叶最高, 太子参次之, 分别为 564.30, 555.07 μg · g⁻¹。麦冬、葛根和天花粉较低, 约在 4.36 ~ 6.63 μg · g⁻¹。Cu 含量在这些样品中变化不大, 约在 0.55 ~ 13.34 μg · g⁻¹, 除太子参中含量高达 13.34 μg · g⁻¹外, 多数在 5 ~ 9 μg · g⁻¹。Zn 在不同的中药样品中有较大差异, 麦冬 (3.19 μg · g⁻¹)、葛根 (3.47 μg · g⁻¹) 含 Zn 量较少, 知母最多 (86.23 μg · g⁻¹), 其次是薏苡仁 (40.35 μg · g⁻¹) 和山楂 (25.12 μg · g⁻¹)。党参、黄芪、桑叶和太子参的 Zn 含量则在 11.37 ~ 18.07 μg · g⁻¹。Se 仅在知母、麦冬、葛根、山楂、生地、熟地和薏苡仁中被检测到, 且含量均较低。知母含 Se 最高, 仅 0.39 μg · g⁻¹, 同时, 表 2 数据也显示, 样品之间在被测元素的含量及检出值上存在着较大的差异。例如, 生地黄、熟地黄所含微量元素较高, 前者的 Cu, Zn 含量略高于后

者，而后者含 Cr, Mn, Se, V 相对较高些。生地黄和熟地黄均为玄参科地黄的根，只是加工方式有些不同，这可能是其微量元素含量差异的原因之一。桑叶、太子参未检测到 Se 元素，但其余 5 种元素含量较为丰富，两者的 Mn 含量是 13 种样品中最高的。川贝母、麦冬和知母都是百合科植物的根茎，三者的微量元素含量有一定的差异，其中知母的 6 种微量元素含量均高于川贝母和麦冬。

表 2 13种中药样品微量元素含量 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$

样品	Cr	Mn	Cu	Zn	Se	V
川贝母	-	9.14	0.55	4.32	-	0.05
知母	1.40	9.99	5.81	86.23	0.39	0.96
麦冬	0.89	4.36	6.38	3.19	0.10	0.26
党参	2.09	151.40	6.80	11.85	-	0.48
葛根	0.23	5.81	3.18	3.47	0.02	0.19
黄芪	0.91	11.57	6.27	11.37	-	0.32
桑叶	2.29	564.30	5.00	12.81	-	1.45
山楂	0.95	8.87	9.23	25.12	0.05	0.22
生地	6.72	174.90	6.13	8.46	0.32	2.84
熟地	11.82	239.67	5.87	7.10	0.36	12.04
太子参	3.47	555.07	13.34	18.07	-	0.62
天花粉	1.25	6.63	8.42	8.69	-	0.12
薏苡仁	1.15	315.41	8.46	40.35	0.06	0.06

Cr 是人体的必需微量元素，具有在糖脂代谢中协助或增强胰岛素的作用，在人体中大多是生物活性很高的三价铬。1985 年 Anderson 等人对健康的成年人的膳食进行了调查，发现 90% 的人饮食中的 Cr 摄入量低于 $50 \mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$ 。其中女性平均每天摄入 $25 \mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$ ，男性 $33 \mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$ ，均低于美国国家食品营养委员会给出的估计的安全适宜的饮食推荐量 (ESADDI) $50 \sim 200 \mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$ [6]。由此推测正常人也要注意补充适量的 Cr 元素，药膳即可以其养身防病为主、发挥其持续长效为特色。在本实验所选的 13 种样品中，除川贝母外 Cr 元素含量均在 $0.23 \sim 11.82 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ，其中生地黄为 $6.72 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ，熟地为 $11.82 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ，这两种中药的 Cr 含量较高，可能与其降血糖功能有一定相关性，可为人们调整自身 Cr 元素摄入量提供依据。

微量元素 Mn 在党参、生地黄、熟地黄、薏苡仁、太子参和桑叶中含量丰富，分别为 151.40, 174.90, 239.67, 315.41, 555.07, 564.30 μg

$\cdot \text{g}^{-1}$ 。可影响胰岛素的合成与分泌，调节机体的血糖水平；亦可作为葡萄糖激酶的激活剂，并影响与糖异生有关的丙酮酸羧化酶，直接影响血糖水平。通过检测糖尿病患者体内的 Mn 含量变化，适当补充若干以桑叶、太子参等中药配制的药膳，无疑将可以起到辅助药物治疗的功效。

Zn 与胰岛素的合成、分泌、贮存、生物活性等有关。缺 Zn 可能导致胰岛素稳定性下降，诱发糖尿病。Zn 也是许多葡萄糖代谢酶的组成部分，直接参与糖的氧化供能途径。Cu 与糖尿病的发生发展有关，对胰岛素和血糖平衡起一定作用 [1, 7]。Cu 和 Zn 是一对相互拮抗的元素，人体内的 Zn 和 Cu 存在一定的比例，过量的 Zn 抑制机体对 Cu 的吸收利用，导致血浆铜量及铜-锌超氧化物歧化酶活性下降，Zn/Cu 比大于 10 时就会出现这种损害。实验中所测 13 种药膳治疗糖尿病常用中药的 Zn/Cu 列于表 2。由表 3 可知，所测样品的 Zn/Cu 比值大多 ≤ 7.85 。且有 8 种样品（麦冬、葛根、党参、黄芪、生地黄、熟地黄、太子参和天花粉）的 Zn/Cu 在 2.00 以下，符合人体的需要。例外的是知母，其 Zn/Cu 比为 14.84，配制药膳时应加以注意。另一方面，研究表明，糖尿病患者的 Cu/Zn 比值明显高于正常值 (1.04) [8]。所测 13 种样品的 Cu/Zn 除麦冬以外都在 $0.07 \sim 0.97$ ，其中知母的 Cu/Zn 为 0.07，川贝母为 0.13，薏苡仁为 0.21，山楂为 0.37，桑叶为 0.39，均明显低于正常值。另外，知母、川贝母和薏苡仁 3 种样品的 Cu/Zn 也低于一些植物性降血糖中药（例如，消渴丸的 Cu/Zn 为 0.25）。说明这些糖尿病药膳治疗常用中药对于降低糖尿病患者的 Cu/Zn 有一定作用。麦冬的 Cu/Zn 比为 2.00，高于正常值，使用该中药时须慎重。

表 3 样品的 Zn/Cu, Cu/Zn 比值

样品	Zn/Cu	Cu/Zn	样品	Zn/Cu	Cu/Zn
川贝母	7.85	0.13	山楂	2.72	0.37
知母	14.84	0.07	生地黄	1.38	0.73
麦冬	0.50	2.00	熟地黄	1.21	0.83
党参	1.74	0.57	太子参	1.35	0.74
葛根	1.09	0.92	天花粉	1.03	0.97
黄芪	1.81	0.55	薏苡仁	4.77	0.21
桑叶	2.56	0.39			

Se 在机体内主要作为谷胱甘肽过氧化物酶 (GSH-PX) 的构成成分而发挥其抗氧化作用, 并具有一定的调节血糖作用, 其机制可能是 Se 具有类胰岛素的作用, 能促进脂肪细胞膜上葡萄糖载体的转运过程。在本实验条件下, 川贝母、党参、黄芪、桑叶、太子参和天花粉 6 种样品中未能检测到 Se 元素的存在。其余 7 种中药的 Se 含量较低, 在 $0 \sim 0.4 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 其中葛根、山楂、薏苡仁含量最少, 仅为 0.02, 0.05, $0.06 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

在 13 种样品中 V 元素含量也较低。除熟地黄外, 均在 $0.05 \sim 2.84 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。熟地黄的 V 含量为 $12.04 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 明显高于生地的 V 含量 $2.84 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这种差异可能与其加工方式有关。近年的研究发现, V 具有胰岛素样作用, 可促使细胞摄取糖类, 加速糖的氧化, 且这种作用不依赖于体内胰岛素的分泌[7]。从 V 元素含量来看, 生地黄、熟地黄和桑叶 ($1.45 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) 三者相对较高, 可能被用于糖尿病治疗, 尤其对胰岛素抵抗性的糖尿病患者具有重要意义。

实验采用微波消解 /ICP-MS 测定了 13 种药膳治疗糖尿病常用中药的 Cr, Mn, Cu, Zn, Se 和 V 6 种可调节血糖的微量元素含量, 所得数

据准确可靠。根据测定结果分析, 生地黄、熟地黄、桑叶、太子参等的 6 种微量元素含量较高; 所选中药的 Zn/Cu (≤ 7.85) 和 Cu/Zn (≤ 0.97) 大多在适于治疗的范围。上述结果为川贝母等用于糖尿病药膳治疗提供了实验依据, 对于从微量元素的角度, 研究和开发具有降血糖功能的中草药剂也具有参考价值。当然, 这也只能从一个侧面反映单味中药的微量元素含量与其降血糖功能的可能关系。同时, 分析测得的中药微量元素量并不能等同于人体所能吸收的量, 而且药膳治疗常常涉及中药和食物等多种原料, 这些物质之间又可能相互影响, 要全面了解微量元素与治疗糖尿病功效的关系尚待更深入的研究。

参考文献:

1. 陈璐璐, 微量元素与糖尿病[J].中国临床营养杂志, 2002, 10 (3) : 220.
2. 齐格勒, 法勒. 现代营养学 [M]. 闻芝梅, 陈君石译. 7 版.
3. 北京: 人民卫生出版社, 1998: 282.
4. 李浩, 马丙祥, 薛辉, 等. 中华药膳防治糖尿病 [M]. 北京: 科学技术文献出版社, 2003: 353.
5. 梁沛, 胡斌, 陈浩, 等. 微波消解 /IPC-MS 法测定中草药中痕量元素的研究 [J]. 光谱实验室, 2001, 18 (4) : 509.
6. 温慧敏, 陈晓辉, 董婷霞, 等. IPC-MS 法测定 4 种中药材中重金属含量 [J]. 中国中药杂志, 2006, 31 (16) : 1314.
7. 王永芳, 铬与健康研究进展 [J]. 中国食品卫生杂志, 2001, 13 (1) : 45.
8. 柏芳青, 金仲品. 微量元素与糖尿病 [J]. 微量元素与健康研究, 2003, 20 (30) : 47.
9. 杨红丽, 王凤美, 李磊, 等. 植物性降血糖中药和保健食品中微量元素的含量及其溶出特性研究 [J]. 微量元素与健康研究, 2003, 20 (5) : 33.

PerkinElmer, Inc.

大中华区总部

地址: 上海张江高科园区李冰路67弄4号

邮编: 201203

电话: (800) 762 4000 或 (021) 3876 9510

传真: (021) 5895 3643

www.perkinelmer.com.cn



要获取全球办事处的完整列表, 请访问 <http://www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs>

版权所有©2010, PerkinElmer, Inc. 保留所有权利。PerkinElmer® 是PerkinElmer, Inc. 的注册商标。其它所有商标均为其各自持有者或所有者的财产。

