

野坝子铜元素含量测定在铜矿探测中的应用

陶永元¹, 舒康云², 徐成东¹, 王振吉¹, 杞登高¹

(1. 楚雄师范学院 化学与生命科学系, 云南 楚雄 675000; 2. 楚雄师范学院 物理与电子科学系, 云南 楚雄 675000)

摘要:分别采集铜矿区和非铜矿区生长的野坝子,用电感耦合等离子体发射光谱仪测定样品铜元素含量,确定其是否可作为探矿植物。结果表明:生长在铜矿区的野坝子铜含量是非矿区的3倍左右;可通过测定野坝子铜含量初步判断该地区是否有可能含有铜矿资源。

关键词:野坝子;铜草;铜含量;生物探矿;ICP-AES

中图分类号:S 682.1⁺9 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0009(2015)01-0120-03

我国已探明的铜矿资源总贮量不到2亿t,又由于部分矿藏品位低无利用价值,可利用的仅占一半左右,铜产量与消费量差距较大,仅能满足需求量的45%^[1],还需要从国外大量进口铜材和铜矿石,虽然废杂铜回收再生利用可提供部分铜资源,但铜的供需矛盾仍十分突出,需要寻找新的铜矿资源。

探矿“向导”植物铜草又名海州香薷(*Elsholtzia haichowensis*),长期以来被作为生物探矿的重要植物,“有它的地方就有铜矿”,在探矿工作者寻找铜矿中发挥着重要作用。铜草要在含铜较高的土壤环境中才能生长,并能富集铜元素,且铜草根部和叶片中铜含量有较大差距,铜草根铜含量可达700~800 mg/kg,叶片中铜含量则比根部的铜含量低得多^[2],地上部分铜含量最高不到200 mg/kg^[3],甚至在10 mg/kg以下^[4]。由于铜草种子传播受到地质等因素的阻隔,以及气候条件的影响,并非有铜矿的地区就都会有铜草,若仅根据铜草分布来找铜矿资源,会遗漏较多,所以寻找其它探矿植物作“向导”,对勘查铜矿资源有着重要意义。目前,地质工作者利用植物探测铜矿,除铜草外,还可根据苔藓植物的生长情况作判断^[5]。该试验主要研究野坝子中铜元素的含量,以此来判断是否有铜矿的可能性。

野坝子广泛分布于四川、贵州、云南及广西等省,主要生长在海拔1 200~2 800 m左右的地区。野坝子(*Elsholtzia rugulosa* Hemsl.)属唇形科香蒿属多年生草

本植物,又名野坝蒿、野香苏,彝族民间常称为小铁苏等。高0.5~1.4 m。叶对生,叶片卵形至近菱形,边缘具钝锯齿,多皱纹。花顶生,花冠白色至淡黄色。果卵形、细小、黄褐色。在云南民间,野坝子是一种广为人知的民族药,在彝族、白族、纳西族、苗族、傣族、傈僳族中广泛使用^[6-7]。

野外考察时发现,在铜矿分布区域仍然有大量野坝子在生长,而且在有铜草生长的地方也同样混杂生长着野坝子。该研究通过比较铜矿区生长的野坝子铜含量与其他地区的野坝子铜含量差异,以期确认野坝子是否有铜积累现象,进而确定其是否可作为探矿植物。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试材料:铜草地上部分和野坝子样品1采集于云南楚雄州禄丰县广通镇铜矿产区,野坝子样品2采集于云南楚雄州楚雄市灵秀湖旁,野坝子样品3采集于云南大理州宾川县鸡足山。采集时间均在2012年10月。经鉴定3个野坝子样品都属唇形科香蒿属野坝子(*Elsholtzia rugulosa* Hemsl.)。

试剂:浓硝酸(重庆川东化工有限公司)、高氯酸(上海桃浦化工厂)、双氧水(原天津市化学试剂三厂)等,均为分析纯。标准液:Mn、Fe、Zn、Cu、Sr、Si的1 000 μg/mL标准溶液(北京国家标准物质研究中心)。

仪器:电子天平(上海精天电子仪器有限公司)、ICP-AES-1000型电感耦合等离子体发射光谱仪(日本岛津公司)、电热恒温鼓风干燥箱(上海医疗器械七厂)、DFY-500摇摆式高速中药粉碎机(温岭市林大机械有限公司)。

1.2 试验方法

1.2.1 样品消解处理 分别将各待测材料置于干燥箱中在70℃条件下干燥6 h,用粉碎机粉碎备用。准确称取1.0000 g样品置于锥形瓶中,加入7 mL混酸(HNO₃ :

第一作者简介:陶永元(1963-),男,云南禄劝人,副教授,现主要从事植物化学等研究工作。E-mail:taoyy@cxtc.edu.cn.

责任作者:徐成东(1964-),男,博士,教授,现主要从事植物区系和生物多样性等研究工作。E-mail:chtown@cxtc.edu.cn.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(31260095);云南省应用基础研究计划资助项目(2011FZ186);云南省应用基础研究计划项目青年资助项目(2012FD049)。

收稿日期:2014-09-11

HClO₄ = 3 : 1), 放置 24 h, 再微微加热使样品溶解至透明, 升高温度加热至溶液近干, 转移到 100 mL 容量瓶中用 3% HNO₃ 溶液定容。同时平行做一份空白试液^[8]。

表 1

6 种元素标准溶液的浓度

Table 1

Concentration of 6 kinds of element standard solution

元素	溶液浓度/($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	元素	溶液浓度/($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)
Fe	0.000, 0.400, 1.000, 4.000, 10.000	Zn	0.000, 0.400, 1.000, 4.000, 10.000
Cu	0.000, 0.200, 0.500, 2.000, 5.000	Mn	0.000, 0.400, 1.000, 4.000, 10.000
Sr	0.000, 0.400, 1.000, 4.000	Si	0.000, 9.350, 46.7500

1.2.3 标准曲线的制作(图略)及回归方程 由表 2 可知, 相关系数在 0.997~0.999 之间, 线性关系较好, 用于样品测定, 数据可信。

表 2 6 种元素的线性回归方程

Table 2 Linear regression equation of 6 kinds of element

元素	线性回归方程	相关系数 R	元素	线性回归方程	相关系数 R
Fe	$C=7.460A-0.3722$	0.9997	Zn	$C=4.522A-0.4558$	0.9998
Cu	$C=3.196A-0.01174$	0.9999	Mn	$C=6.522A-0.2074$	0.9999
Sr	$C=3.698A-0.07953$	0.9999	Si	$C=3.800A-0.5182$	0.9999

1.2.4 6 种元素含量测定 用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)对试剂空白、标准溶液、待测样品溶液依次进行测试。

2 结果与分析

2.1 仪器工作条件

射频功率 1 200 W, 测焰高度 15 mm, 等离子气流量 1.2 L/min, 载气流量 1.0 L/min, 冷却气流量 15 L/min, 净化气 3.5 L/min。元素分析谱线: Fe 238.204 nm, Zn 213.856 nm, Cu 324.754 nm, Mn 257.610 nm, Si 251.612 nm, Sr 407.771 nm。

2.2 测定结果

从样品的铜含量测定结果可以看出, 广通铜矿区铜草地上部分铜含量为 187.6 mg/kg, 与文献报道的铜草铜含量比较接近, 即铜草地上部分铜含量不高于 200 mg/kg。该试验没有对铜草的根部含铜量进行检测, 根据相关文献报道, 铜草根部分铜含量可达到 700~800 mg/kg。因为铜矿区往往多含锌、铅等重金属, 锌会抑制铜元素向铜草地上部分的运输^[9], 所以铜草地上部分铜含量较根部低很多。

由表 3 可知, 广通铜矿区野坝子铜含量 166.1 mg/kg, 楚雄西山野坝子铜含量 54.05 mg/kg, 宾川鸡足山野坝子铜含量 48.78 mg/kg, 铜矿区与非铜矿区含铜量有明

表 3 4 个样品中 6 种元素含量

Table 3 Determination of the content of 6 elements in 4 samples

元素	Fe	Zn	Cu	Mn	Si	Sr
广通铜草	457.70	201.90	187.60	78.01	44.29	16.47
广通野坝子	155.80	99.40	166.10	18.00	9.51	0.00
楚雄野坝子	100.20	44.06	54.05	20.47	0.50	13.43
鸡足山野坝子	98.88	73.62	48.78	142.46	0.58	15.27

1.2.2 标准液的配制 经初步检测 4 个样品中主要含有表 1 中的 6 种微量元素。用 1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准溶液按表 1 所示浓度配制成各浓度的溶液。

显差距。广通铜草锌含量是野坝子锌含量的 2 倍多, 说明铜草对锌也有富集作用, 这与以往研究结果基本一致, 即有铜、锌污染时, 铜草对锌的吸收更为明显。

3 结论

该试验结果表明, 野坝子在铜矿区与非铜矿区铜含量差距比较大, 铜矿区生长的野坝子铜含量是非矿区的 3 倍左右, 说明土壤中含铜的高低对野坝子中铜元素有一定的影响。通过测定野坝子中铜含量的多少, 在一定程度上可以“指示”该地区有可能存在铜矿或存在铜污染。铜草是很好的“探矿”植物, 但是并非有铜矿的地区都会有铜草, 因为或由于气候条件不适宜铜草生长, 或由于地质条件的阻隔, 导致铜草种子没有能传播到铜矿区, 也就不可能有铜草生长, 仅靠铜草判断就会有遗漏。而野坝子的生长范围比较广泛, 不论铜矿区与非铜矿区都能生长, 虽然取样测定铜含量有些不便, 但作为初步的“探矿指示”有一定的意义。另外, 若是废弃的铜矿区, 当不再采矿后, 其附近土地是否受到污染、能否进行农业生产, 通过取野坝子样品分析铜含量, 也可作初步判断。当然, 生长在铜矿区野坝子中的含铜量还远没有达到富集铜的要求, 即不能用野坝子作为铜污染区的铜积累植物来获得铜和净化土壤, 仅能作为寻找铜矿区的初步“向导”。

参考文献

- [1] 张常玉, 傅学信. 用物化探方法寻找深部铜矿过程中存在的问题与对策[J]. 有色金属矿产与勘查, 1997(5): 279-282.
- [2] 张红晓, 刘佳, 宋玉峰, 等. 海州香薷根系对铜胁迫的抗氧化响应[J]. 中国农学通报, 2012, 28(27): 204-208.
- [3] 曾树婷, 杨如意, 汪伟伟. 土壤理化性质与海州香薷铜锌积累的关系[J]. 生物学杂志, 2011, 28(1): 46-49.
- [4] Song J, Zhang F J, Lou Y M. Copper uptake by *Elsholtzia splendens* and *Silene vulgaris* and assessment of copper phytoavailability in contaminated soils[J]. Environmental Pollution, 2004, 128: 307-135.
- [5] 周灵燕, 张朝晖. 云南东川拖布卡-播卡金矿与汤丹铜矿区苔藓植物比较研究[J]. 黄金地质, 2007, 28(8): 10-13.
- [6] 杨本雷, 余惠祥. 中国彝药学[M]. 昆明: 云南民族出版社, 2004.
- [7] 大理白族自治州政府. 大理中药资源志[M]. 昆明: 云南民族出版社, 1991: 110.
- [8] 张金渝, 王元忠, 金航, 等. ICP-AES 法测定滇重楼中的微量元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(8): 2247-2249.
- [9] 徐笑. 海州香薷对铜污染土壤的修复作用[J]. 辽宁农业科学, 2012(4): 52-54.

DOI:10.11937/bfyy.201501034

野生水芹总黄酮提取工艺优化及抗氧化活性

何文兵^{1,2}, 夏光辉^{1,2}, 刘欢^{1,2}, 秦佳梅³

(1. 通化师范学院 制药与食品科学学院, 吉林 通化 134002; 2. 通化师范学院 长白山食品工程研究中心, 吉林 通化 134002;
3. 通化师范学院 生命科学学院, 吉林 通化 134002)

摘要:以长白山区野生水芹为试材,在单因素试验的基础上,通过响应面法优化超声波提取野生水芹总黄酮工艺,并对其抗氧化活性进行考察。结果表明:最佳工艺条件为提取温度 70℃、提取功率 60 W、提取时间 9.19 min,在此条件下,水芹总黄酮提取率为 2.9668 mg/g,验证试验得出水芹总黄酮提取率为 2.9650 mg/g。水芹总黄酮对羟自由基具有较强的清除能力,能很好抑制油脂氧化。利用响应面分析法可优化水芹总黄酮提取工艺,得到理论最佳提取条件,验证结果表明该方法科学、高效。

关键词:野生水芹;总黄酮;提取工艺;优化;抗氧化活性

中图分类号:S 636.9 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0009(2015)01-0122-06

野生水芹(*Oenanthe javanica* (Bl.) DC.)属伞形科水芹属多年生草本植物,在吉林省内广泛分布,农村多有采食习惯。据报道^[1-4],水芹含有多种活性成分,其中黄酮类化合物是其主要的生物活性成分,黄酮类化合物具有明显的抗氧化、消热利尿、抗炎降压、降脂抗敏等多种功效,作用广泛且临床研究表明无明显毒副作用。野生水芹的嫩茎和叶柄均能食用,品质鲜嫩爽口,风味独

特,因此野生水芹是一种极具开发潜力的保健蔬菜。该研究通过超声波辅助提取,利用单因素试验和响应面法对野生水芹总黄酮提取工艺进行优化,并对总黄酮提取物抗氧化活性进行评价,以期对长白山野生可食资源-水芹的有效开发利用提供试验依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试材料:野生水芹采自吉林省通化市周边,将样品清洗干净,沥干表面水分,置恒温干燥箱中 60℃干燥至恒重,粉碎后密封保存待用。

仪器:FA1604A 型电子天平(上海精天仪器有限公司);722 型可见分光光度计(天津市普瑞斯仪器有限公司);KQ/200KDD 型高功率超声提取器(绍兴市予华仪器有限责任公司);DHG-9101 型电热鼓风干

第一作者简介:何文兵(1977-),男,博士研究生,副教授,现主要从事食品科学及果蔬功能性成分及风味物质等研究工作。E-mail:hwber@126.com.

基金项目:吉林省科技发展规划项目(2013419008CB);吉林省科技发展规划项目(20110268);吉林省教育厅“十二五”科学技术研究资助项目(吉教科合字[2013]第 495 号);通化师范院校级资助项目(201270)。

收稿日期:2014-09-09

Copper Mine Exploration by Determination of Copper Content in *Elsholtzia rugulosa*

TAO Yong-yuan¹, SHU Kang-yun², XU Cheng-dong¹, WANG Zhen-ji¹, QI Deng-gao¹

(1. Department of Chemistry and Life Science, Chuxiong Normal University, Chuxiong, Yunnan 675000; 2. Department of Electronic Information Science and Technology, Chuxiong Normal University, Chuxiong, Yunnan 675000)

Abstract: In order to find the new prospecting plant for mine exploration, *Elsholtzia rugulosa* from copper mine area and non-copper mine area were respectively collected. Copper content in the samples were determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometer. The results showed that, the copper content in the *Elsholtzia rugulosa* from copper mine area was about 3 times as much as that of *Elsholtzia rugulosa* from non mining area, indicating that could judge whether the region was likely to contain copper resources by means of determination of copper content in *Elsholtzia rugulosa*.

Keywords: *Elsholtzia rugulosa* Hemsl; copper weed; copper content; biological prospecting; ICP-AES