

DOI:10.11937/bfyy.201616040

贵州剑河钩藤不同药用部位十五种元素特征分析

张清海^{1,3}, 刘红², 罗爱芹¹, 林昌虎⁴

(1. 北京理工大学 生命学院, 北京 100081; 2. 贵州勤邦食品安全科学技术有限公司, 贵州 贵阳 550001;

3. 贵州省分析测试研究院, 贵州 贵阳 550002; 4. 贵州医科大学 药学院, 贵州 贵阳 550001)

摘要:为从元素的角度比较钩藤钩、茎 2 个药用部位元素的差异,以采集的贵州剑河钩藤钩、茎 2 个部位混合样品为试材,采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS),测定分析了 2 个药用部位微量元素(K、Ca、Mg、Na、Fe、Mn、Cu、Zn、Mo Co)和重金属元素(Pb、Cr、Hg、As、Cd)的含量。结果表明:贵州剑河钩藤茎中微量元素 Na、Mg、K、Ca、Mn、Co、Zn 的含量大于钩中的含量,钩、茎中微量元素最高含量均为 K,其次为 Ca;重金属元素 Cr、Cd、Pb 在茎中的含量略高于钩中含量,Hg 在钩中含量高于茎中含量,且有部分超标,Cu、As 在钩、茎中的含量接近。微量元素的分析验证了钩藤茎的药用潜力,钩藤 Zn/Cu 比值较低(0.52),验证了钩藤治疗高血压等方面的药效,且钩的 Zn/Cu 比小于茎,说明钩可能有更好的药效。

关键词:钩藤;电感耦合等离子体质谱仪;微量元素;重金属

中图分类号:R 284.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1001-0009(2016)16-0156-04

钩藤(*Uncaria rhynchophylla* (Miq.)Jacks.)属茜草科(Rubiaceae)钩藤属(*Uncaria*)植物,包括钩藤、大叶钩藤、毛钩藤、华钩藤或无柄果钩藤等 15 种^[1]。现代药理

研究表明,钩藤为中医儿科用药和现代治疗高血压方剂中的常用药材^[2],具有显著的降压、抗心律失常、镇静和治疗老年痴呆症等功效^[3-4],同时用于治疗风热头痛、头晕目眩等症^[1],且副作用小,安全性较高。

微量元素具有多种多样的生理效应,是构成生命体内多种重要酶的组分,参与体内一些重要的生理过程,与许多疾病的发生密切相关^[5]。钩藤的主要药用成分是生物碱类化合物,同时含有大量的微量元素。但截至目前,对钩藤的研究主要集中在钩藤碱的含量测定和比较^[6-10]。中药材半夏^[11]、黄芪^[12]、地肤子^[13]、了哥王^[14]、当归^[15]等微量元素的研究已有报道,但对钩藤微量元素

第一作者简介:张清海(1982-),男,博士,研究员,研究方向为生物分离分析技术。E-mail:zhqh8@163.com.

责任作者:罗爱芹(1965-),女,博士,教授,研究方向为生物分离分析技术。E-mail:bitluo@bit.edu.cn.

基金项目:贵州省国际科技合作计划资助项目(黔科合外 G 字[2013]7034 号);贵州省中药现代化重大专项资助项目(黔科合重大专项字[2012]6010 号)。

收稿日期:2016-04-18

Resource Investigation and Analysis of Several Tibetan Medicine in Qinghai Province

SUN Haiqun¹, SUN Kangdi^{2,3}, GUI Zhe¹, LI Xilai¹

(1. College of Agriculture and Animal Husbandry, Qinghai University, Xining, Qinghai 810016; 2. Science and Technology Engineering Co. Ltd., The Eleventh Design and Research Institute of Information Electronics Industry, Xi'an, Shaanxi 710065; 3. Xi'an Meihao Landscape Art Co. Ltd., Xi'an, Shaanxi 710065)

Abstract: For effective protection of wild plant resources, the distribution region, distribution area, adapting environment and resource storage volume of 4 plants including *Ephedra*, *Rheum*, *Gentiana* and *Fritillaria* were investigated, their resource utilization potential and resource threaten status also were estimated. The results showed that *Ephedra*, *Rheum* and *Gentiana* were evaluated as be controlled and utilized according to condition. *Fritillaria* were evaluated as be protected seriously and kept seed resource. *Ephedra* were evaluated as be in imminent danger and should be protected. *Rheum*, *Gentiana* and *Fritillaria* were evaluated as be gradual danger and should be protected actively.

Keywords: Tibetan medicine plant; utilization potential; threaten status; Qinghai Province

和重金属的研究报道很少。钩藤的传统用药部位是将带钩的枝茎剪成 1 cm 左右,将钩、茎混合入药^[16],而对钩藤钩、茎不同部位微量元素的分析或将有利于对传统用药部位药理的认识。因此,该试验以贵州剑河钩藤钩、茎为试材,采用 ICP-MS 法测定了剑河钩藤的微量元素和重金属含量,并对钩、茎 2 种药用部位元素的差异进行了分析,以期从元素的角度为验证钩藤钩、茎混合入药的科学性提供试验依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试材料:2013 年 3 月 25 日在黔东南剑河县久仰镇摆伟村 3 个区域采集钩藤带钩枝条各 10 份,共 30 份,经鉴定为钩藤(*Uncaria rhynchophylla*)。将采回的钩藤用蒸馏水冲洗后,将钩和茎切分开,茎取样长度为距离钩上下 1 cm,然后将每 10 份样品的钩和茎分别混合成 1 份混合样品。将样品自然风干 2 h,于 80 °C 电热恒温鼓风干燥箱烘 12 h 以上至干,粉碎,过 100 目筛备用。

仪器及试剂:电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)(Agilent 7500 a,美国安捷伦科技公司);电热恒温鼓风干燥箱(101-2A,天津市泰斯特仪器有限公司);电子天平(AL204-IC,瑞士梅特勒-托利多公司);硝酸(GR 级,德国 Merck 公司);灌木枝叶标准物质(编号为 GBW07603 (GSV-2),地矿部物化探研究所);水均为二次去离子水。

1.2 试验方法

用电子天平分别准确称取 0.2 g(精确至 0.000 1 g)样品于聚四氟乙烯高压密封消解罐中,分别加入 5.0 mL 硝酸,2.0 mL 双氧水,置于 170 °C 恒温干燥箱中加热 3 h,冷却。用二次去离子水转移至 50.0 mL 的玻璃比色管中,摇匀,定容,静置,作为供试样品备测。分析过程中加入国家灌木枝叶标准物质(GSV-2)进行分析质量控制,采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, Agilent 7500 a)进行测定,条件参数见表 1。

表 1 电感耦合等离子体质谱仪的操作和数据采集参数

Table 1 Instrumental operating conditions and data acquisition parameters of ICP-MS

项目 Item	工作条件 Operating condition
载气流速	0.80
Carrier gas flow rate / (L · min ⁻¹)	
辅助气流速	0.35
Auxiliary gas flow rate / (L · min ⁻¹)	
采样深度	8.0
Sampling depth / (L · min ⁻¹)	
蠕动泵采样转速	0.1
Peristaltic pump speed / (r · s ⁻¹)	
积分时间	2
Integration time / s	
重复次数	3
Repetition / times	

2 结果与分析

2.1 剑河钩藤不同部位微量元素含量分析

由表 2 可知,3 个钩混合样品中,Na、Mg、K、Ca、Mn、Fe、Co、Mo 含量相接近,差异性较大的是 Zn;3 个茎混合样品中 Na 差异性最大,含量在 98.68~465.25 mg · kg⁻¹,相差 4.7 倍,同一部位微量元素含量差异明显,这可能取决于植物对元素的选择性吸收^[17]。钩、茎中的微量元素含量均为 K 最高,其次为 Ca,钩、茎中 K 平均含量分别为 11 926.77、12 877.28 mg · kg⁻¹,茎中 K 含量略高于钩中 K 含量,另外,Na、Mg、Ca、Mn、Co、Zn 含量在茎中含量均高于钩中含量。

表 2 钩藤不同部位微量元素含量比较(n=3)

Table 2 Comprasion of contents of trace elements in different

		parts of <i>Uncaria</i> (n=3)							mg · kg ⁻¹	
部位	编号	Na	Mg	K	Ca	Mn	Fe	Co	Zn	Mo
Part	No.									
钩 Hook	1	183.64	952.0	11 762.0	4 138.0	52.36	141.07	0.18	1.89	0.36
	2	147.78	949.0	11 906.0	4 158.0	56.51	146.11	0.19	1.55	0.37
	3	210.97	778.0	12 112.0	3 710.0	46.36	129.16	0.20	0.92	0.35
	平均值	180.80	893.0	11 927.0	4 002.0	51.74	138.78	0.19	1.72	0.36
茎 Stem	1	98.68	1350.0	11 678.0	5 373.0	126.58	133.01	0.30	3.14	0.26
	2	171.12	1 404.0	12 753.0	7 216.0	120.33	152.60	0.26	3.14	0.35
	3	465.25	1 188.0	14 200.0	7 135.0	90.13	104.93	0.58	1.85	0.37
	平均值	245.02	1 314.0	12 877.0	6 575.0	112.35	130.18	0.38	2.71	0.33

2.2 剑河钩藤不同部位重金属含量分析

由表 3 可知,3 个钩样品中 Cr、Cu、Pb、As 的差异不明显,差异最大的是 Cd,含量在 0.07~0.16 mg · kg⁻¹,相差 2.3 倍;其次是 Hg,含量在 0.14~0.28 mg · kg⁻¹,相差 2.0 倍。3 个茎混合样品中 Cu 含量差异明显,含量在 1.83~7.15 mg · kg⁻¹,相差 3.9 倍,其它元素差异不明显;茎中 Cr、Cd、Pb 含量明显高于对应钩中的含量。重金属在钩、茎中的含量接近,As 在钩、茎含量一致,平均含量均为 0.22 mg · kg⁻¹,Cr、Cd、Pb 在茎中的含量略高于钩中含量,这与单个钩、茎的比较结果一致,Hg、Cu 在茎中含量略低于钩中含量。对照表 4 可知,钩、茎样品中 Cd、Cu、Pb、As 含量远远低于限量值要求,而 3 个钩混合样品中,钩 1、钩 3 中 Hg 含量分别为 0.26、0.28 mg · kg⁻¹,均高于限量值;从钩藤不同部位重金属含量平均值分析,钩中 Hg 的平均含量为 0.23 mg · kg⁻¹,高于限量值,其它元素低于限量值;茎中各重金属元素含量均处于标准范围内。从平均值来看,Hg 含量为 0.19 mg · kg⁻¹,接近限量值,其它重金属含量远低于限量值,未出现重金属污染。

2.3 剑河钩藤微量元素和重金属含量对比分析

该试验采用与文献比对的方法对剑河钩藤微量元素和重金属含量进行分析。汪学楷^[19]报道了四川钩藤微量元素和重金属含量,王超英等^[20]对广西钩藤重金属和农药残留进行了报道。通过与不同地区钩藤对比发

表 3 钩藤不同部位重金属元素含量比较(n=3)

Table 3 Comparison on contents of heavy metals in different parts of *Uncaria* (n=3) mg · kg⁻¹

部位 Part	编号 No.	Cr	Cd	Cu	Pb	As	Hg
钩 Hook	1	4.69	0.15	4.32	1.74	0.16	0.26
	2	4.43	0.16	4.83	1.99	0.20	0.14
	3	5.64	0.07	3.79	1.91	0.30	0.28
	平均值	4.92	0.13	4.31	1.88	0.22	0.23
茎 Stem	1	6.65	0.18	1.83	3.10	0.24	0.11
	2	4.68	0.17	7.15	2.84	0.15	0.16
	3	5.82	0.13	3.43	2.74	0.26	0.18
	平均值	5.72	0.16	4.14	2.89	0.22	0.15
钩茎平均值		5.32	0.15	4.23	2.39	0.22	0.19

表 4 药用植物及制剂进口绿色行业标准^[18]Table 4 Green industry standards of medicinal plants and preparation imported^[18]

元素 Element	标准限值 Standard limit/(mg · kg ⁻¹)
As	≤2.0
Hg	≤0.2
Cd	≤0.3
Pb	≤5.0
Cu	≤20.0

现,剑河钩藤 Mg、Ca、Mn 微量元素明显高于四川钩藤含量,Fe、Zn 含量低于四川钩藤含量,Fe、Mn、Cu、Pb 含量差异不大,Zn 含量差异较大,四川钩藤 Zn 含量是剑河钩藤 Zn 含量的 11 倍。而重金属元素 Cd、Cr 含量剑河钩藤均低于四川钩藤含量,该试验测得的钩藤中 Zn/Cu 为 0.52,四川钩藤中 Zn/Cu 为 7.46,均低于 Bowen 值(Zn/Cu 值为 11.43)。Zn/Cu 比值较低,是治疗高血压中药的一个明显特征^[19]。广西钩藤中 As、Hg 含量极低,这与剑河钩藤测得的 As、Hg 差异较为明显,Cu、Pb 含量差异不大。广西钩藤中 Cd 均高于限量标准值,只有剑河钩藤 Cd 处于安全范围,3 个地区 Cu、Pb 含量均处于限量值范围内。

表 5 钩藤 Zn/Cu、Cd/Zn 值

Table 5 Zn/Cu and Cd/Zn values of *Uncaria*

部位 Part	Zn/Cu	Cd/Zn
钩 Hook	0.34	0.09
茎 Stem	0.65	0.06
钩藤 Hook and stem mixed sample	0.52	0.01

3 讨论与结论

中药材微量元素的药理作用越来越受到人们的关注^[21],有关研究表明,中药材中的微量元素的含量与其药理活性具有一定的相关性^[22],因此,中药材中微量元素含量已经成为评价中药材药效的一个重要指标。该试验结果表明,茎中微量元素 Na、Mg、K、Ca、Mn、Co、Zn 的含量均高于钩中的含量,Cd、Cu、As、Mo、K、Fe 含量在钩、茎中的含量接近,K 含量在钩藤钩、茎中的含量均为最高值,茎中 K 含量略高于钩中 K 含量。因此,从微量

元素的角度来看,茎是具有药理价值的;而从有效成分的角度,严愉妙^[23]对广东钩藤属植物的活性成分含量进行了研究,发现钩藤茎和叶中的总碱含量相对较高。因此,微量元素的研究佐证了钩藤茎的药理潜力。

Zn/Cu 比值是一项能反映药物潜在药效的重要数据。大量研究证明,Zn 能够参与人体蛋白质和核酸的代谢,增强机体免疫功能,促进组织修复^[24]。药材中 Zn/Cu 比值较低时,有利于恢复人体中胆固醇的异常代谢和降低血压的功能^[25];而在各种妇科肿瘤组织及血清中 Cu/Zn 比值升高,Zn 含量降低^[26]。在绿色植被中 Zn/Cu 平均值为 11.4^[27],该试验测得钩、茎中的 Zn/Cu 比值分别为 0.34、0.65,远低于绿色植被植物中的平均值,验证了钩藤具有较强的降压疗效,且钩中的降压药物活性成分可能强于茎中的降压药物活性成分。刘君等^[28]发现,血清 Cd/Zn 有一定的比值,并证明高血压患者血浆中 Cd/Zn 比值明显增大。齐永秀等^[29]测得白花丹参根、茎、叶中的 Cd/Zn 比值分别为 7.1×10^{-4} 、 9.8×10^{-4} 、 1.4×10^{-3} ,得出白花丹参在防治冠心病方面具有积极的作用。该试验测得的剑河钩藤钩、茎的 Cd/Zn 比值分别为 0.09、0.06,钩藤的 Cd/Zn 比值为 0.01,说明钩藤可能存在防治冠心病的药效。

Cd、Pb、Cu、As、Hg 是《药用植物及制剂外经贸绿色行业标准》(WM-T2-2004)中规定的必需检测指标。在测定的 3 份钩藤钩藤样品中 Cd、Pb、Cu 均低于标准限量,而有 2 份钩样品中 Hg 超标,而茎中未检测到 Hg 超标,该试验测得的 Pb、Cd、Cu 含量与屠伦建等^[30]对剑河钩藤基地测得 Pb、Cd、Cu 含量接近。Hg 是可以通过大气沉降产生污染的,具有更高的不确定性。因此,应加强对中药材重金属赋存形态的研究,并对剑河钩藤 Hg 进行长期多批次的监测。

该试验结果表明,贵州剑河钩藤不同药用部位元素含量均表现出一定的差异性,微量元素 Na、Mg、K、Ca、Mn、Co、Zn 在茎中的含量均高于钩中的含量,有害元素 Cr、Cd、Pb 在茎中的含量略高于钩中含量,Hg 在茎中含量略低于钩中含量。相同药用部位钩中差异较大的元素是 Zn;茎样品之间差异较大的是 Na。微量元素的分析能够反映钩藤茎的药理潜力,Zn/Cu 比值和 Cd/Zn 比值验证了钩藤的抗压和防治冠心病的药效。

贵州剑河钩藤药用部位钩中 Cd、Pb、Cu 含量均低于限量值,部分钩样品中 Hg 含量超标,Hg 的平均含量钩>茎,茎样品 Hg 未超标,其它重金属含量也均低于限量值。综合来看,以传统钩茎为药用部位,剑河钩藤 Cr、Cd、Cu、Pb、As 含量远远低于限量值,Hg 临近限量值,存在着潜在的 Hg 污染风险。

参考文献

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:一部[S]. 2010 年版. 北京:

中国医药科技出版社,2010.

- [2] 陶刚,刘涛,朱英,等. 贵州中药材钩藤属植物的分子鉴定[J]. 中药材,2008,31(6):825-828.
- [3] 王群,李江疆. 钩藤碱对心血管系统部分药理作用研究[J]. 宁夏医学杂志,1998,20(5):289-291.
- [4] 周程艳,王树华,赵瑞蒲,等. 钩藤碱的药理学研究进展[J]. 华北煤炭医学院学报,2002,4(4):447-448.
- [5] 段飞,李发荣,杨建雄. 微量元素与中药[J]. 陕西师范大学学报(自然科学版),2004(32):184-186.
- [6] 郑虎占,余靖,董泽宏. 中药现代研究与应用:四卷[M]. 北京:学苑出版社,1998:3335-3338.
- [7] 刘永静,陈丹,陈强,等. 三明产钩藤中生物碱类成分的薄层色谱分析[J]. 福建中医学院学报,2010,20(1):36-37.
- [8] 阮俊,黄永林. 广西钩藤属植物生物碱含量变化研究[J]. 广西植物,2004,24(2):158-160.
- [9] 仲耘,冯瑞芝. 钩藤及其同属植物生物碱含量的紫外分光、HPLC测定[J]. 中国药学杂志,1993,24(9):462-465.
- [10] 刘明,汤建林,胡岚岚,等. 中药钩藤中钩藤碱含量的测定[J]. 第三军医大学学报,2010,32(14):1539-1540.
- [11] 魏进,王沁,段婷婷,等. 贵州鲜半夏中微量元素含量的测定[J]. 贵州农业科学,2012,40(7):235-238.
- [12] 韩加,海丽茜,马合木提,等. 天山岩黄芩根中微量元素含量的测定[J]. 时珍国医国药,2007,18(7):1556-1557.
- [13] 庞江琳,陈杰,李尚德,等. 中药地肤子的微量元素含量分析[J]. 广东微量元素科学,2004,11(8):46-47.
- [14] 熊友香,尤志勉,卢智玲. 不同产地了哥王药材中微量元素含量测定[J]. 江西中医药,2009,3(40):54-55.
- [15] 王桂艳,魏怀春,刘娟. 中药当归不同药用部位微量元素含量测定[J]. 黑龙江医药科学,2003,26(1):30.

- [16] 黄瑞松,张鹏,覃冬杰,等. 钩藤植物不同药用部位中钩藤碱的含量分析[J]. 华西药理学杂志,2013,28(2):183-185.
- [17] 王文静,张红梅,李兴元. 不同产地金莲花中微量元素的测定[J]. 广东微量元素科学,2007,14(7):37.
- [18] 药用植物及制剂外经贸绿色行业标准:WM/T2-2004[S]. 北京:中国标准出版社,2005.
- [19] 汪学楷. 中药中微量元素水平及形态的研究[D]. 雅安:四川大学,2004.
- [20] 王超英,黄瑞松,覃利梅,等. 广西部分钩藤药材重金属和有机氯农药残留量[J]. 中国卫生检验,2012,22(12):2809-2811.
- [21] 王富丽,罗跃娥,刘斌. 浅析中药与微量元素[J]. 时珍国医国药,2004,15(7):449.
- [22] 周长征,李银,杨春澍. 细辛道地药材与微量元素[J]. 中草药,2000,31(4):292.
- [23] 严愉妙. 广东钩藤属植物的活性成分含量测定及其药理作用的研究[D]. 广州:南方医科大学,2012.
- [24] 张忠诚,戴承功. 微量元素与病毒性肝炎[J]. 广东微量元素科学,2002,9(1):31.
- [25] 李启桢. 中药中微量元素的临床意义[J]. 微量元素与健康研究,1999,16(3):74.
- [26] 彭小. 锌与人体健康[J]. 微量元素与健康研究,2003,20(3):59-62.
- [27] 张天锡. 神经外科基础与临床[M]. 北京:百家出版社,1991:23.
- [28] 刘君,张京君. 治疗冠心病中药的微量元素测定[J]. 广东微量元素科学,2001,8(12):44-46.
- [29] 齐永秀,高允生,夏作理,等. 白花丹参不同部位微量元素分析比较[J]. 微量元素与健康研究,2004,21(1):20-22.
- [30] 屠伦建,兰才武,贺定翔,等. 黔产道地药材钩藤重金属、农药残留检测[C]. 中药与天然药高峰论坛暨第十二届全国中药和天然药物学术研讨会,2012:219-221.

Analysis of 15 Elements in Different Parts of *Uncaria rhynchophylla* Collected From Jianhe County in Guizhou

ZHANG Qinghai^{1,3}, LIU Hong², LUO Aiqin¹, LIN Changhu⁴

(1. School of Life Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081; 2. Guizhou Kwinbon Science and Technology for Food Safety Co. Ltd., Guiyang, Guizhou 550001; 3. Guizhou Academy of Testing and Analysis, Guiyang, Guizhou 550002; 4. College of Pharmacy, Guizhou Medcial University, Guiyang, Guizhou 550001)

Abstract: Taking the mixed sample with hooks and stems of *Uncaria rhynchophylla* collected from Jianhe county in Guizhou as material, the contents of trace elements (K, Ca, Mg, Na, Fe, Mn, Cu, Zn, Mo, Co) and heavy metal elements (Pb, Cr, Hg, As, Cd) were measured by using ICP-MS, to analyze the major characteristics of trace elements and heavy metal elements in different parts of *Uncaria rhynchophylla*. The results showed that the contents of Na, Mg, K, Ca, Mn, Co, Zn in the stems were higher than that in hooks; the highest content of trace element was K, followed by Ca. Contents of heavy elements Cr, Cd and Pb in stems were higher than in hooks; Hg was opposite and contents of Cu and As in hooks and stems were very close. Zn/Cu ratio of hooks was lower (0.52), which indicated the hook might have better efficacy.

Keywords: *Uncaria rhynchophylla*; ICP-MS; trace elements; heavy metals