

王宝森,李 泉,刘贵阳,等. 高压消解-原子吸收光谱法测定野生大草乌中矿质元素含量[J]. 江苏农业科学,2015,43(3):277-278,313.  
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2015.03.091

# 高压消解-原子吸收光谱法测定野生大草乌中矿质元素含量

王宝森<sup>1</sup>, 李 泉<sup>2</sup>, 刘贵阳<sup>1</sup>, 陈甦蓉<sup>1</sup>, 李奇凡<sup>1</sup>, 唐明宇<sup>2</sup>

(1.红河学院理学院,云南蒙自 661100; 2.云南锡业职业技术学院,云南个旧 661000)

**摘要:**采用高压消解处理样品,以原子吸收光谱法测定云南省个旧市野生大草乌中 Ca、Mg、Mn、Zn、Fe、Cu、Co、Ni、Pb、Cd 等矿质元素的含量。方法的相关系数在 0.998 7~1.000 0 之间,相对标准偏差在 0.54%~1.78%之间,回收率在 96.55%~107.40%之间,同一样品处理液可以连续测定多种矿质元素的含量。结果表明:大草乌中富含 Ca、Mg、Fe、Cu、Zn、Mn 等矿质元素,其含量顺序为:Ca>Mg>Fe>Cu>Zn>Mn>Ni>Pb>Co>Cd。Cu 和 Pb 符合国家《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》,Cd 略高于该标准。大草乌在药用的同时还可以补充人体必需的矿质元素 Ca、Mg、Fe、Cu、Zn、Mn、Co、Ni 等,揭示了野生大草乌具有较高的营养价值。

**关键词:**高压消解;原子吸收光谱法;野生大草乌;矿质元素;营养价值

**中图分类号:** O657.31;R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2015)03-0277-02

大草乌为毛茛科植物黄草乌和膝瓣乌头的块根,生于海拔 2 100~2 500 m 的山地灌木丛中,或海拔 3 200 m 的山地中,分布于四川会理、贵州西部和云南中部,具有祛风散寒、活血止痛、解毒消肿的功效,主治风湿痹、手足厥冷、跌打损伤、疮毒<sup>[1]</sup>。大草乌有毒且味苦,在云南种植及应用广泛,民间常把它当菜兼药来食,且秋冬两季较多。本研究对野生大草乌中矿质元素进行分析,为大草乌的推广应用提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

1.1.1 供试材料 野生大草乌购于云南省红河州个旧市集市,产地为个旧市老厂镇。

1.1.2 试剂 Ca、Mg、Mn、Zn、Fe、Cu、Co、Ni、Pb、Cd 标准溶液均由购买自国家标准物质研究中心的标准储备液(1 000  $\mu\text{g/mL}$ )配制而成;浓硝酸为优级纯;30%过氧化氢;试验用水为超纯水。

1.1.3 仪器设备 Varian SpectrAA-220FS 型原子吸收光谱仪为美国瓦里安公司产品;空心阴极灯为威格拉斯仪器(北京)有限公司产品;FA2004 型电子天平为上海精科天平厂产品;钢衬聚四氟乙烯消解罐;恒温干燥箱。

### 1.2 方法

1.2.1 样品处理 大草乌样品用超纯水冲洗干净,105  $^{\circ}\text{C}$  烘干,然后研细,准确称取 1.000 0 g 试样于聚四氟乙烯罐内,加浓硝酸 4 mL 浸泡过夜,再加 30%过氧化氢 3 mL。盖好内盖,旋紧不锈钢外套,放入恒温干燥箱,140  $^{\circ}\text{C}$  持续 4 h,在箱内自

然冷却至室温,用滴管将消解液转移至 50 mL 容量瓶中,用超纯水少量多次洗涤罐,洗液合并于容量瓶中并定容至刻度,混匀备用。每个样品取 3 个平行样进行消解处理,同时设空白对照。

1.2.2 原子吸收分析条件 用 Varian SpectrAA-220FS 型原子吸收光谱仪,采用空气-乙炔火焰测定,各元素最佳仪器工作条件见表 1。

1.2.3 标准曲线的绘制 准确配制不同浓度的 Ca、Mg、Mn、Zn、Fe、Cu、Co、Ni、Pb、Cd 等一系列标准溶液,依据上述工作条件,使用原子吸收光谱仪进行测定,用计算机自动绘制工作曲线,并计算回归方程及相关系数  $r$  值。标准浓度系列及相关系数见表 2。

1.2.4 样品的测定 依据标准相同条件,用原子吸收光谱仪直接测定大草乌样品中矿质元素 Ca、Mg、Mn、Zn、Fe、Cu、Co、Ni、Pb、Cd 等含量(测 Ca、Mg 含量需要将样品适当稀释,并加入  $\text{La}_2\text{O}_3$  消除基体干扰<sup>[2]</sup>)。

## 2 结果与分析

### 2.1 测定结果

大草乌样品中矿质元素含量测定结果见表 3。由表 3 可见,野生大草乌富含人体必需的矿质元素,且各种矿质元素含量相差较大,在所分析的 10 种元素中,Ca 含量最高,高达 2 347.500 mg/kg,其次是 Mg,为 815.700 mg/kg,Cd 含量最低,为 0.575 mg/kg。Ca 含量是 Mg 含量的 2.9 倍,是 Cd 含量的 4 083 倍,Cu 与 Zn 含量相差不大。10 种元素含量顺序为:Ca>Mg>Fe>Cu>Zn>Mn>Ni>Pb>Co>Cd。表明野生大草乌对不同矿质元素的富集能力有一定差异,其中对 Ca 的富集能力最强。

国家《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》<sup>[3]</sup>规定,绿色安全的药材中:Cu $\leq$ 20.0 mg/kg,Pb $\leq$ 5.0 mg/kg,Cd $\leq$ 0.3 mg/kg。参照该标准,野生大草乌中 Cu 和 Pb 符合

收稿日期:2014-04-20

基金项目:国家自然科学基金(编号:51362012);云南省教育厅科学研究基金(编号:2012Y567)。

作者简介:王宝森(1961—),男,云南建水人,教授,主要从事分析化学与无机非金属材料研究。E-mail:wangbs9561@126.com。

表 1 元素测定工作条件

元素	波长 (nm)	狭缝 (nm)	灯电流 (mA)	空气 流量 (L/min)	乙炔气 流量 (L/min)	燃烧头 高度 (mm)	测量 时间 (s)
Ca	422.7	0.5	3.0	13.50	2.00	0.0	10.0
Mg	285.2	0.5	2.0	13.50	2.00	0.0	10.0
Mn	279.5	0.2	5.0	13.50	2.00	0.0	10.0
Zn	213.9	1.0	5.0	13.50	2.00	0.0	10.0
Fe	248.3	0.2	3.0	13.50	2.00	0.0	10.0
Cu	324.8	0.5	3.0	13.50	2.00	0.0	10.0
Co	240.7	0.2	4.0	13.50	2.00	0.0	10.0
Ni	232.0	0.2	4.0	13.50	2.00	0.0	10.0
Pb	271.0	1.0	2.0	13.50	2.00	0.0	10.0
Cd	228.8	0.5	2.0	13.50	2.00	0.0	10.0

注:乙炔压力为 0.075 MPa,空气压力为 0.350 MPa。

表 2 标准溶液的浓度系列和相关系数

元素	标准溶液的浓度系列(mg/L)						相关系数
	I	II	III	IV	V	VI	
Ca	0.00	0.50	1.00	1.50	2.00	2.50	0.999 5
Mg	0.00	0.10	0.20	0.40	0.80	1.00	0.999 8
Mn	0.00	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	0.999 9
Zn	0.00	0.10	0.50	1.00	1.50	2.00	0.999 9
Fe	0.00	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	1.000 0
Cu	0.00	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	1.000 0
Co	0.00	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	1.000 0
Ni	0.00	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	0.999 9
Pb	0.00	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	1.000 0
Cd	0.00	0.50	1.00	1.50	2.00	2.50	0.998 7

表 3 大草乌矿质元素含量测定结果

元素	含量(mg/kg)
Ca	2 347.500
Mg	815.700
Mn	3.330
Zn	10.730
Fe	341.000
Cu	11.270
Co	0.925
Ni	2.825
Pb	2.528
Cd	0.575

要求,Cd 略高于标准,这与王宝森等研究的白及<sup>[4]</sup>、乔英等分析的灵芝<sup>[5]</sup>中 Cd 含量相似,其原因可能是植物药材对土壤中的 Cd 有富集作用,有待进一步调查分析。

与王宝森等研究的白及中矿质元素<sup>[4,6]</sup>相比,本研究中野生大草乌 Ca、Fe、Cu、Co、Ni、Pb 含量均高于白及,Mg、Mn、Cd 均低于白及,Zn 含量相近,表明不同植物药中矿质元素含量有一定差异。

大草乌富含 Ca、Mg、Fe、Cu、Zn、Mn、Co、Ni 等矿质元素,药用的同时还可以补充人体必需的上述矿质元素。钙不仅是构成骨骼等硬组织的重要成分,而且也是一些酶的激活剂和一些激素分泌的调节剂,维持着所有细胞的生理状态,对血液凝固、肌肉收缩、心肌功能正常、神经和肌肉的应激性,以及细胞结合质和各种膜的完整性,都是必需的。人体缺钙易发生佝偻病、骨质软化症和疏松症<sup>[7]</sup>。镁对维持肌肉起着重要作

用,人体摄入镁减少时易患高血压和心律不齐<sup>[8]</sup>。铜和铁是人体必需的微量元素,它们参与造血,是红血球中血红素的重要成分,在血红蛋白合成上起活化剂的作用。在人体内,铁是血液中血红蛋白、肌红蛋白细胞色素体系和多种酶的组分,缺铁会导致缺铁性贫血、高血脂症。铜参与造血过程,促进铁的吸收、运送和利用,促进无机铁转化为有机铁,还能促进血红蛋白-卟啉的合成。缺铜会导致冠心病、心肌梗塞、动脉粥样硬化、高血压等<sup>[9]</sup>。锌是动物和人体必需的微量元素,在生物体内,锌既是多种锌酶的组分,又可以影响某些非酶的有机分子配位基的构型。缺锌动物的性腺成熟期推迟,成熟动物可发生性腺萎缩及纤维化,第二性征发育不全。缺锌还会影响皮肤系统的发育,导致皮肤炎症<sup>[10]</sup>。锰是人体必需的微量元素,是人体中精氨酸酶、超氧化物歧化酶(SOD)等多种酶的组分,锰有抗化学致癌作用,缺锰时肿瘤的发生率高,会使内分泌功能紊乱,表现出营养不良、性功能低下等不良症状。锰在脑部分布较多,它在脑组织中能激活单磷酸腺苷,在脑神经递质中起调节作用。老年人缺锰,会智力下降,反应迟钝<sup>[11]</sup>。钴和镍对人体的造血和生理代谢具有良好作用<sup>[12]</sup>。由此可见,大草乌具有药用性不仅因含有特殊成分,还与其含有较高含量的各种矿质元素有关。

2.2 回收率和精密度试验

为了考察试验的准确度和所测结果的可靠性,在大草乌样品中加入一定量的标准溶液,进行大草乌样品的加标回收率测定,根据测定值计算回收率,同时重复测定各种标准溶液,重复进样 10 次,以 RSD 值表示精密度,结果见表 4。

由表 4 可见,矿质元素回收率在 96.55%~107.40%之间。相对标准偏差 RSD 值在 0.54%~1.78%之间,表明测定结果准确可靠,测定精密度符合要求。

表 4 回收率和精密度(n=10)

元素	样品含量 (mg/kg)	加标量 (mg/kg)	测定值 (mg/kg)	回收率 (%)	RSD (%)
Ca	2 347.500	2 000.000	4 301.200	97.69	0.94
Mg	815.700	800.000	1 588.100	96.55	0.73
Mn	3.330	4.000	7.202	96.80	1.32
Zn	10.730	10.000	21.240	105.10	1.21
Fe	341.000	300.000	663.200	107.40	1.78
Cu	11.270	10.000	21.030	97.60	0.89
Co	0.925	1.000	1.978	105.30	0.58
Ni	2.825	3.000	5.899	102.50	0.54
Pb	2.528	3.000	5.469	98.03	0.62
Cd	0.575	1.000	1.554	97.90	0.91

3 结论与讨论

野生大草乌富含人体必需的 Ca、Mg、Fe、Cu、Zn、Mn 等矿质元素,且各种矿质元素含量相差较大,其中 Ca 含量最高,为 2 347.5 mg/kg,其含量顺序为:Ca>Mg>Fe>Cu>Zn>Mn>Ni>Pb>Co>Cd。野生大草乌中 Cu 和 Pb 符合国家《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》,Cd 略高于该标准。采用高压消解处理样品,用原子吸收光谱法测定植物药大草乌中的矿质元素含量,该方法简单、有效、快捷,且同一样品处理液可以连续测定多种矿质元素的含量。

(下转第 313 页)

秆吸附剂表面吸附趋于饱和,去除率增幅逐渐降低。当吸附时间为 50、80、120 min 时,改性玉米秸秆对  $\text{Cu}^{2+}$  吸附量分别为 8.989、9.005、9.045 mg/g,可见 50 min 后  $\text{Cu}^{2+}$  去除率达到 95% 以上,且其后去除率基本保持不变,可认为吸附剂对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附在 50 min 即达到平衡,此时的平衡吸附量为 8.989 mg/g。由表 1 可知,在准一级动力学模型、准二级动力学模型、Elovich 和双常数动力学模型中,准二级动力学模型能较好的拟合试验数据<sup>[12]</sup>,相关系数在 0.91 以上。

3 结论

(1)经过碱处理的玉米秸秆对  $\text{Cu}^{2+}$  的去除效果明显提

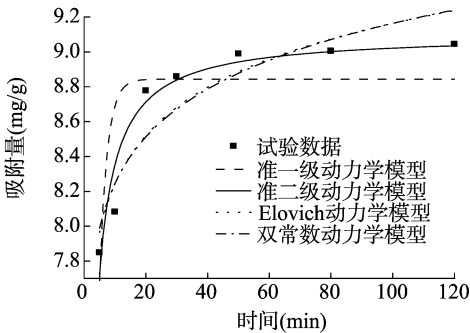


图5 改性玉米秸秆吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的动力学曲线

表 1 动力学非线性拟合数据

准一级动力学模型方程			准二级动力学模型方程			Elovich 方程			双常数动力学模型方程		
$k_1$	$q_e$	$R^2$	$k_2$	$q_e$	$R^2$	$a$	$k$	$R^2$	$a$	$k$	$R^2$
0.407	8.844	0.587	0.1229	9.102	0.918	7.322	0.400	0.840	2.004	0.046	0.825

升,有助于含  $\text{Cu}^{2+}$  废水的治理。(2)在吸附过程中,改性玉米秸秆最佳添加量为 2 g/L; $\text{Cu}^{2+}$  的去除率随温度升高而增加;在改性玉米秸秆对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附过程中,pH 值的影响较大,当 pH 值为 5 时,最有利于改性玉米秸秆对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附。此时,吸附剂对含 20 mg/L  $\text{Cu}^{2+}$  浓度的废水去除率为 89.1%。(3)在准一级动力学模型、准二级动力学模型、Elovich 和双常数动力学模型中,准二级动力学模型能较好的拟合试验数据,其相关系数达到 0.918,最大吸附量为 8.989 mg/g。

参考文献:

[1]刘传富,孙润仓,叶 君. 纤维素类吸附剂的研究进展[J]. 中国造纸学报,2005,20(2):207-210.  
[2]何宏平,郭九皋,朱建喜,等. 蒙脱石、高岭石、伊利石对重金属离子吸附容量的实验研究[J]. 岩石矿物学杂志,2001,20(4):573-578.  
[3]邹卫华,李 苛,白红娟,等. 花生壳对水中阳离子染料吸附性能的研究[J]. 郑州大学学报:工学版,2010,31(6):87-90.  
[4]解战锋,常建华,余向阳,等. 稻壳纤维素强酸性阳离子交换剂[J]. 应用化学,2003,20(2):167-170.  
[5]张继义,蒲丽君. 小麦秸秆对含铜废水的吸附性能和动力学特征

[J]. 兰州理工大学学报,2011,37(3):65-70.  
[6]熊伯炼,崔译霖,张进忠,等. 改性甘蔗渣吸附废水中低浓度  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$  的研究[J]. 西南大学学报:自然科学版,2010(1):118-123.  
[7]王 荣. 我国秸秆综合利用现状分析与对策[J]. 现代商业,2013,28(5):277.  
[8]顾永祚,晏奋杨. 废水中微量铜的测定[J]. 四川大学学报:自然科学版,1981,18(1):114-137.  
[9]郑明霞,李来庆,郑明月,等. 碱处理对玉米秸秆纤维素结构的影响[J]. 环境科学与技术,2012,35(6):27-31.  
[10]Zou W H,Han R P,Chen Z Z,et al. Kinetic study of adsorption of  $\text{Cu}(\text{II})$  and  $\text{Pb}(\text{II})$  from aqueous solutions using manganese oxide coated zeolite in batch mode[J]. Colloids and Surfaces A - Physicochemical and Engineering Aspects,2006,279(1/3):238-246.  
[11]Han R P,Han P,Cai Z H,et al. Kinetics and isotherms of neutral red adsorption on peanut husk [J]. Journal of Environmental Sciences,2008,20(9):1035-1041.  
[12]张继义,梁丽萍,蒲丽君,等. 小麦秸秆对  $\text{Cr}(\text{VI})$  的吸附特性及动力学、热力学分析[J]. 环境科学研究,2010,23(12):1546-1552.

(上接第 278 页)

参考文献:

[1]昆明军区勤部卫生部. 云南中草药选[M]. 天津:天津人民出版社,1970.  
[2]范文秀,李新峥. 洋槐花中微量元素的光谱测定[J]. 光谱学与光谱分析,2005,25(10):1714-1716.  
[3]GB/T 5009 药用植物及制剂进出口绿色行业标准[S]. 北京:中国标准出版社,2004.  
[4]王宝森,白红丽,郭俊明,等. 火焰原子吸收光谱法测定植物药白芨中重金属含量[J]. 云南民族大学学报:自然科学版,2010,19(2):133-134,139.  
[5]乔 英,丁艳霞,董学畅,等. 原子吸收和原子荧光光谱法测定灵芝中的重金属含量[J]. 云南民族大学学报:自然科学版,2006,15(4):315-317.

[6]王宝森,白红丽,张 虹,等. 云南蒙自野生白芨中矿质元素含量分析[J]. 北方园艺,2011,(2):181-182.  
[7]张传来,范文秀,高启明,等. 金杏梅果实发育过程中微量元素含量的光谱测定[J]. 光谱学与光谱分析,2005,25(7):1139-1141.  
[8]买买提·吐尔逊,阿布来提·阿布都热西提. 维药玉米须的微量元素分析[J]. 光谱学与光谱分析,2004,24(11):1482-1483.  
[9]王宝森,白红丽,郭俊明,等. 云南金平小米辣微量元素含量分析[J]. 食品科技,2010,35(2):280-282.  
[10]程发良,宁满霞,莫金垣,等. 荔枝果实中微量元素测定的研究[J]. 光谱学与光谱分析,2002,22(4):676-678.  
[11]王宝森,许 春,张 虹,等. 云南云雾茶微量元素含量及其浸出率研究[J]. 江苏农业科学,2007(4):190-193.  
[12]王根志,王秋霞. 微量元素与人体健康[J]. 微量元素与健康研究,2004,21(2):54-56.