

不同消解方法对青钱柳茶叶中 6 种有益元素含量的影响

石晨¹, 舒其榜², 舒任庚^{1*}, 钟芷薇¹(1.江西中医药大学药学院, 南昌 330004; 2.江西省食品药品监督管理局, 南昌 330029)

摘要: 目的 测定青钱柳茶叶中 6 种有益元素的含量, 并比较 3 种消解方法对所测元素的含量影响。方法 青钱柳茶叶样品分别经干法消解、湿法消解、石墨消解处理后, 用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)同时测定 Ca、K、Mg、Mn、Zn、Cu 6 种元素含量, 并进行方法学考察。结果 3 种消解方法测得的 6 种元素 R^2 为 0.998 8~0.999 9, RSD 为 0.1%~5.2%, 回收率为 82.4%~101.8%, 均符合测定要求。青钱柳茶叶中 Ca、K、Mg、Zn 元素含量丰富; 湿法消解具有优越性, Ca、K 宜选用湿法, Mg、Mn 3 种方法均可, Zn 宜选用干法和湿法, Cu 宜选用干法消解。结论 湿法消解相较于干法消解、石墨消解具有优越性, 石墨消解作为新兴的消解技术具有很大开发潜力。

关键词: 消解; 青钱柳茶叶; 电感耦合等离子体发射光谱法; 有益元素

中图分类号: R284.1

文献标志码: B

文章编号: 1007-7693(2020)17-2057-04

DOI: 10.13748/j.cnki.issn1007-7693.2020.17.002

引用本文: 石晨, 舒其榜, 舒任庚, 等. 不同消解方法对青钱柳茶叶中 6 种有益元素含量的影响[J]. 中国现代应用药学, 2020, 37(17): 2057-2060.

Effects of Different Digestion Methods on the Contents of Six Beneficial Elements in *Cyclocarya paliurus* Tea

SHI Chen¹, SHU Qibang², SHU Rengeng^{1*}, ZHONG Zhiwei¹(1.School of Pharmacy, Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330004, China; 2.Jiangxi Province Food and Drug Administration, Nanchang 330029, China)

ABSTRACT: OBJECTIVE To determine the content of six beneficial elements in *Cyclocarya paliurus* Tea and compare effects of three digestion methods on the content of the measured elements. **METHODS** The samples of *Cyclocarya paliurus* Tea were treated by dry digestion, wet digestion and graphite digestion, respectively. Then, 6 elements(Ca, K, Mg, Mn, Zn and Cu) were simultaneously determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometry(ICP-OES) and carried out methodological investigation. **RESULTS** The six elements R^2 measured by the three digestion methods were 0.998 8–0.999 9, the RSD was 0.1%–5.2%, and the recovery rate was 82.4%–101.8%, all of which met the measurement requirements. *Cyclocarya paliurus* Tea was rich in Ca, K, Mg and Zn. Wet digestion has superiority. Ca, K could be selected by wet method. Mg and Mn were all available. Dry and wet methods were preferred for Zn. Cu was suitable for dry digestion. **CONCLUSION** The wet digestion method has superiority to dry digestion and graphite digestion. Graphite digestion has great potential for development as an emerging digestion technology.

KEYWORDS: digestion; *Cyclocarya paliurus* Tea; ICP-OES; beneficial elements

青钱柳 *Cyclocarya paliurus* (Batal.) Iljinska. 又名摇钱树、麻柳、青钱李、山麻柳、山化树, 系双子叶植物纲胡桃科青钱柳属植物, 是我国特有的单种属植物, 被誉为“植物界的大熊猫”“医学界的第三棵树”。青钱柳广泛分布于湖南、湖北、江西、福建、广西和广东等南方地区, 野生资源丰富^[1]。其叶甘甜滋润, 能生津止渴, 民间长期以来就有以其嫩叶泡茶饮用的习惯^[2]。现代药理学表明, 青钱柳具有降糖、降压、降脂、增强免疫、抗肿瘤等多种药理作用^[3], 这与参与人体代谢的多种有益元素有关, 如 K、Mg、Mn、Zn 在促进代谢和调节血糖中发挥了重要作用, Ca 是牙齿和骨

骼的主要组分, Cu 能促进血红蛋白的形成, 有效改善贫血等^[4-6]。元素含量测定前处理方法的选择对测定结果的准确性十分重要, 目前人们对青钱柳无机元素的研究主要集中在种源间含量的比较, 而对前处理方法的研究较少。

综合考虑各消解方法的优缺点和实验室现有的条件, 本实验选取了湿消化法、干消化法和石墨消化法 3 种前处理方法, 用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)同时测定青钱柳茶叶中 Ca、K、Mg、Mn、Zn、Cu 等 6 种有益元素的含量, 并进行方法学验证, 比较不同消解方法各元素含量的差异, 为青钱柳元素含量测定前处理方法的

基金项目: 国家自然科学基金项目(81360631); 江西省科技支撑计划项目(2010BSA17600)

作者简介: 石晨, 女, 硕士生 Tel: 18070518852 E-mail: 297298290@qq.com *通信作者: 舒任庚, 男, 博士, 教授, 博导 Tel: (0791)87118993 E-mail: shurg@163.com

选择提供参考。

1 仪器与材料

1.1 仪器

Exceed-Cd-4C 艾柯超纯水机(成都康宁试验专用纯水设备厂); GZX-9240 MBE 数显鼓风干燥箱、SX2-4-10 高温箱型电炉均购自上海博迅实业有限公司医疗设备厂; BS214D 电子天平(北京赛多利斯仪器系统有限公司); DK-98-II 电子万用炉(天津天泰仪器有限公司); SH220F 石墨消解仪(山东海能科学仪器有限公司); 725-ES 电感耦合等离子体发射光谱仪(美国瓦里安有限公司)。

1.2 试剂与材料

青钱柳茶叶: 张家界高山怡韵茶业有限公司; Ca、K、Mg、Mn、Zn、Cu 标准溶液(浓度为 $1\,000.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 用分析纯金属或相应的金属化合物制得); 重铬酸钾、硝酸、高氯酸、硫酸均为分析纯; 超纯水自制。

所用的玻璃器皿, 都用重铬酸钾洗液彻底清洗, 再用超纯水清洗干净。

1.3 仪器工作参数

功率: 1 kW ; 等离子体气流量: $15\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$; 辅助气流量: $1.5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$; 雾化气压力: 200 kPa ; 观察高度: 10 mm ; 1 次读数时间: 1 s ; 仪器稳定延时: 15 s ; 读数次数: 3; 样品清洗时间: 10 s ; 样品延时时间: 30 s ; 泵速: $15\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

2 方法与结果

2.1 样品前处理

原料经打粉过六号筛后, $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘至恒重, 在玻璃干燥器中冷却、保存。

2.2 不同消解处理

2.2.1 干法消解 精密称取青钱柳茶叶粉末 1 g 于坩埚中, 置于电炉上炭化完全后, 转移至 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 马弗炉中灰化完全, 然后在电炉上加 6 mL 浓硝酸, 加热消解, 待消解完全后, 赶酸至液体余量约 2 mL , 放至室温, 加适量超纯水过滤, 并定容至 100 mL 量瓶中, 摇匀备用。

2.2.2 湿法消解 精密称取青钱柳茶叶粉末 1 g 于 100 mL 锥形瓶中, 加入 10 mL 高氯酸和浓硝酸的混酸($1:4$), 轻摇, 使粉末全部浸没在酸液中, 静置过夜, 再置于电炉上隔石棉网加热, 先低温消解至黄烟冒尽, 再高温消解至白烟冒尽, 待余量约 $2\sim3\text{ mL}$ 时, 放至室温, 加适量超纯水过滤, 并定容至 100 mL 量瓶中, 摇匀备用。

2.2.3 石墨消解 精密称取青钱柳茶叶粉末 1 g 于消解管中, 加入 10 mL 浓硝酸, 轻摇, 使粉末全部浸没在酸液中, 静置过夜, 加入 3 mL 高氯酸, 按照表 1 控温程序进行消解。待 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 消解至透明, 赶酸至余量约 2 mL , 放至室温, 加适量超纯水过滤, 用超纯水定容至 100 mL 量瓶中, 摇匀备用。

表 1 石墨消解程序

Tab. 1 Procedure of the graphite digestion

控温步骤	温度/ $^{\circ}\text{C}$	升温时间/min	停留时间/min
1	0~75	15	45
2	75~135	10	60
3	135~165	10	50

2.3 方法学验证

2.3.1 检测波长的选择 ICP-OES 对每个元素都可以同时选择多条特征谱线, 且光谱仪具有同步自动背景校正功能, 一般在实验室中选择共存元素谱线干扰少、精密度好、信噪比高的分析谱线。本实验检测波长见表 2。

2.3.2 检出限与定量限 本实验以 5% 硝酸溶液为空白, 在选定的测定条件下, 连续测定空白溶液 11 次, 以 11 次空白值的 3 倍标准偏差(3SD)所对应浓度为各元素检测限, 以 10 倍标准偏差(10SD)所对应浓度为各元素定量限, 检测结果见表 2。各元素检出限和定量限均符合测定要求。

表 2 检测波长和检出限、定量限

Tab. 2 Detection wavelength and detection limit, quantitation limit

元素	特征谱线/nm	检出限/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	定量限/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
Ca	396.847	1.59	1.74
K	766.491	1.38	8.14
Mg	279.553	0.025	0.095
Mn	257.61	1.6×10^{-3}	6.1×10^{-3}
Zn	213.857	6.3×10^{-3}	6.9×10^{-3}
Cu	327.395	3.0×10^{-3}	10.8×10^{-3}

2.3.3 回归方程 分别吸取适量各元素的标准溶液配制成 Ca、K、Mg、Mn、Zn、Cu 混合系列标准溶液, 稀释溶剂为 5% 硝酸, 各元素标准溶液浓度见表 3, 按“2.3.1”项下选定的检测波长条件进行测定。以元素响应值为纵坐标, 浓度为横坐标, 绘制标准曲线。各元素的线性回归方程、相关系数 R^2 见表 3。各元素相关系数均 >0.99 , 线性关系良好。

2.3.4 仪器精密度试验 按“2.3.1”项下选定的检测波长条件, 取 1 个样品溶液(Ca 用稀释 5 倍后样品溶液)连续测定 6 次, 计算响应值的 RSD

表 3 标准曲线和线性范围

Tab. 3 Standard curve and linear range

元素	标准溶液浓度/mg·L ⁻¹	回归方程	R ²	线性范围/ mg·L ⁻¹
Ca	0, 15, 30, 45, 60, 75, 90	y=93 245x+136 739	0.998 8	0~90
K	0, 60, 120, 180, 240, 300, 360	y=847.28x-1 299.5	0.999 9	0~360
Mg	0, 15, 30, 45, 60, 75, 90	y=13 832x+37 816	0.999 1	0~90
Mn	0, 5, 10, 15, 20, 25, 30	y=9 699.1x+2 973.5	0.999 4	0~30
Zn	0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0	y=1 859.2x+48.919	0.999 8	0~3.0
Cu	0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6	y=7 210x+142.98	0.999 2	0~0.6

值。结果所测元素的 RSD 均为 0.1%~2.6%，表明仪器精密良好。

2.3.5 重复性试验 在选定的测定条件下，对 6 份样品溶液(Ca 用稀释 5 倍后样品溶液)进行测定，计算各元素含量及并计算 RSD 值，结果见表 4。结果 3 种消解方法各元素 RSD 均为 0.1%~5.2%，表明方法的重复性较好。

表 4 重复性试验结果(n=6)

Tab. 4 Repeatability test results (n=6)

元素	干法消解		湿法消解		石墨消解	
	平均含量/ mg·kg ⁻¹	RSD/%	平均含量/ mg·kg ⁻¹	RSD/%	平均含量/ mg·kg ⁻¹	RSD/%
Ca	44 871	0.9	48 343	0.6	43 118	0.6
K	14 291	1.7	14 561	1.0	14 179	1.2
Mg	10 240	1.3	10 085	0.1	10 042	0.8
Mn	810	4.6	857	0.4	844	0.6
Zn	50.9	1.8	50.9	1.2	49.2	5.2
Cu	13.1	1.4	12.4	4.8	12.1	1.4

2.3.6 回收率试验 精密称取已知 6 种元素含量的青钱柳茶叶样品粉末 1 g，加入适量的 6 种元素标准溶液，按“2.2”项下 3 种消解方法进行处理(Ca 用稀释 5 倍后样品溶液)并测定，平行做 6 份，计算加样回收率和 RSD 值，结果见表 5。结果 3 种消解方法各元素回收率均为 82.4%~101.8%，RSD 为 0.2%~6.2%，满足分析要求。

2.4 含量测定

精密称取青钱柳茶叶样品粉末 1 g，按“2.2”项下 3 种消解方法进行处理(Ca 用稀释 5 倍后样品溶液)，测定并计算元素含量，结果见表 4。

3 讨论

青钱柳茶叶中的 6 种人体必需营养元素含量丰富，其中常量元素 Ca、K、Mg 的含量平均值分别为 45 444，14 344，10 122 mg·kg⁻¹，均>

表 5 回收率试验结果(n=6)

Tab. 5 Recovery test results(n=6)

元素	消解方法	样品含量/ mg·L ⁻¹	加标量/ mg·L ⁻¹	测得值/ mg·L ⁻¹	平均回收 率/%	RSD/%
Ca	干法	89.74		169.03	99.1	0.2
	湿法	96.69	80.0	162.62	82.4	0.2
	石墨法	86.24		163.05	96.0	0.3
K	干法	142.91		279.11	90.8	2.6
	湿法	145.61	150.0	282.47	91.2	1.2
	石墨法	141.79		271.62	86.6	4.6
Mg	干法	102.40		183.80	101.8	2.6
	湿法	100.85	80.0	182.20	101.7	0.7
	石墨法	100.42		180.09	99.6	0.9
Mn	干法	8.10		15.80	96.3	3.5
	湿法	8.57	8.0	15.92	91.9	1.0
	石墨法	8.44		15.62	89.7	1.3
Zn	干法	0.509		1.468	95.9	3.9
	湿法	0.509	1.0	1.453	94.4	1.9
	石墨法	0.492		1.365	87.2	2.0
Cu	干法	0.131		0.627	99.3	6.2
	湿法	0.124	0.5	0.597	94.6	2.1
	石墨法	0.121		0.576	91.1	2.7

10 000.0 mg·kg⁻¹，微量元素 Mn 的含量 837 mg·kg⁻¹，Zn、Cu 的含量分别为 50.4 mg·kg⁻¹和 12.5 mg·kg⁻¹。各元素平均含量高低顺序为 Ca>K>Mg>Mn>Zn>Cu。与西湖龙井、安溪铁观音和黄山毛峰等 10 种中国名茶相比，青钱柳茶叶中 Ca 和 Mg 的含量远远高于其平均值，其中 Ca 是名茶平均含量的 10 倍以上，Mg 是名茶含量平均值的 5 倍以上；Zn 含量略高于十大名茶的平均值，Cu 接近十大名茶的平均值^[7]。Mn 的含量接近补益中药阿胶的 3 倍^[8]。Zn、Cu 含量明显高于多数常见的补中益气中药，如枸杞子、龙眼肉、桑葚、甘草、黄芪、党参、太子参、山药等^[8-9]。青钱柳茶叶中 Ca、K、Mg、Zn 元素含量丰富，可将此作为切入点开发补益保健产品。

用 SPSS 23.0 软件对 3 种消解方法所测各元素含量数据进行单因素方差分析，结果表明，Ca、K、Cu 在干法和湿法间存在显著性差异($P<0.05$)，其中 Ca、K 湿法测定结果更高，Cu 干法测定结果更高；Ca 和 Cu 在干法和石墨法间存在显著性差异($P<0.05$)，两者均干法测定结果更高；K 在湿法和石墨法之间存在显著性差异($P<0.05$)，其湿法所测含量更高。从重复性角度，干法消解 Mn 元素、湿法消解 Cu 元素、石墨法消解 Zn 元素这 3 个 RSD 较大，其他各消解方法所测元素 RSD 均为 0.6%~1.5%。综合考虑均值、显著性和重复性，Ca、K 宜选用湿法，Mg、Mn 3 种方法均可，Zn 宜选用干法和湿法，Cu 宜选用干法消解。湿法消解作

为传统消解方法之一具有优越性,石墨消解方法作为新兴消解技术的代表,未在消解效果上体现出优越性,推测是因为石墨消解仪所使用的温控程序不能将所测元素全部消解彻底。因此,针对不同样品的消解情况,还需要进一步摸索温控程序以优化消解效果。

不同消解方法各有其特点。干法消解时,高温灰化能彻底破坏样品中的有机物,使灰分易被浓硝酸溶解^[10],但能源消耗量较大,操作繁琐耗时,易造成挥发元素的损失。湿法消解能将被测元素溶解成盐,且元素不易损失,但酸消耗量大,易污染环境,且往往消解不彻底,检测值低于真实值^[10-12]。微波消解法同样作为新兴的消解方法之一,具有快速、酸消耗量少、环境污染小、空白值低、样品回收率高、重现性好等优点,且密闭的高压罐对操作人员伤害小^[10-11],但后续赶酸需要用电热板,加热不精准,能耗大,且需要专人看管。石墨消解法目前应用并不广泛,但该方法具有智能高效、安全环保、控温精准、加热均匀性好等优点,且不需专人看管。尤其是在节能环保方面优势明显,比传统方法可节约用酸近40%,比电热板加热节约75%,具有良好的应用前景,值得推广和应用。

REFERENCES

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志[M]. 北京: 科学出版社, 1979: 18-19.
- [2] 冷任轩. 青钱柳的基础理论研究和临床观察[J]. 江西中医药, 1994(2): 64-65.

- [3] 邹荣灿, 吴少锦, 张妮, 等. 青钱柳的分布、化学成分及药理作用研究进展[J]. 中国药房, 2017, 28(31): 4449-4451.
- [4] LI L, ZHAO L, XIE M Y, et al. Bioactivity of reducing blood sugar and elements speciation analysis of the extract from *Cyclocarya paliurus* (Batal.) Iljinsk leaves [J]. J Xiamen Univ(Nat Sci)(厦门大学学报: 自然科学版), 2003, 42(1): 73-77.
- [5] 李磊, 谢明勇, 邓泽元, 等. 青钱柳无机元素的初级形态分析[J]. 南昌大学学报(工科版), 2000, 22(1): 74-77, 87.
- [6] 薛婵. 微量元素与糖尿病的关系浅谈[J]. 基层医学论坛, 2017, 21(20): 2688-2689.
- [7] CHEN B, YAN Z, ZHAO X, et al. Regional discrimination of 10 kinds of Chinese famous tea by multi-element analysis [J]. Nat Sci J Xiangtan Univ(湘潭大学自然科学学报), 2016, 38(1): 61-67.
- [8] QIN M J, HE W X, GUO Y H, et al. Studies on the relation between the effect of benfit traditional Chinese medicine and the content of inorganic elements [J]. Studies Trace Elements Health(微量元素与健康研究), 1998, 15(3): 48-49.
- [9] WANG X P, ZAO G Z, KANG W, et al. Studies on the relation between the effect of benfit traditional Chinese medicine and the content of inorganic elements [J]. Studies Trace Elements Health(微量元素与健康研究), 2001, 18(4): 40-41.
- [10] YUAN J, JIANG X H. Influence of different pre-treatments on detection of anadium in *Cyclocarya paliurus* [J]. Hubei Agricult Sci(湖北农业科学), 2015, 54(18): 211-213.
- [11] LI B X, DONG S T, MA Z. Determination of five hazardous elements in Wikstroemia from different areas and principal component analysis and cluster analysis of inorganic elements [J]. Chin J New Drugs(中国新药杂志), 2019, 28(20): 2548-2552.
- [12] GUO J L, ZHANG J P, WANG J J. Comparison of sample pretreatment methods for determination of iron e in laver by flame atomic absorption spectrophotometry [J]. Studies Trace Elements Health(微量元素与健康研究), 2011, 28(6): 50-51.

收稿日期: 2019-09-24

(本文责编: 沈倩)