

文章编号: 1004-4353(2015)03-0225-04

# 库页红景天中微量元素的形态分析

姚艳红

( 延边大学分析测试中心, 吉林 延吉 133002 )

**摘要:** 为研究库页红景天中的 8 种元素(Mg、Fe、Mn、Cr、Cu、Zn、Ni、Co)的形态,采用人工胃酸液和水提液分别对库页红景天中的这 8 种元素进行了提取,分离了微量元素的游离态和非游离态、稳定态和非稳定态,分析了蛋白质、多糖结合态分布,测定了微量元素的含量.结果表明:上述 8 种元素在人工胃酸液中的溶出率都高于水提液,8 种元素的多糖结合态所占比例都低于水提液中所占比例,其中 7 种元素的游离态所占比例高于在水提液中所占比例,6 种元素的不稳定态所占比例高于在水提液中所占比例,4 种元素的蛋白质结合态比例高于水提液中所占比例.

**关键词:** 库页红景天; 微量元素; 形态分析

**中图分类号:** R917                      **文献标识码:** A

## Analysis of speciation of trace elements in *Rhodiola saccharinensis borisova*

YAO Yanhong

( *Analysis and Inspection Center, Yanbian University, Yanji 133002, China* )

**Abstract:** To investigate the speciation of 8 elements such as, Mg, Fe, Mn, Cr, Cu, Zn, Ni, and Co in *Rhodiola saccharinensis*, these elements were extracted using artificial gastric acid and aqueous solution, respectively. Free ions and non-free ions forms, the stable and non-stable forms of the eight trace elements were obtained. The distribution of protein and polysaccharide binding forms of trace elements was analytical. The trace elements content were determined. The results showed that the extract of dissolution rate of eight trace elements in artificial gastric acid was higher than the aqueous solution. The proportion of polysaccharide binding forms of all eight elements was lower than the aqueous solution. The proportion of free forms of seven elements was higher than the aqueous solution. The proportion of unstable states of six elements was higher than the aqueous solution. The proportion of protein binding forms of four elements was higher than the aqueous solution.

**Key words:** *Rhodiola saccharinensis*; trace elements; speciation analysis

库页红景天(*Rhodiola saccharinensis*)<sup>[1]</sup>为景天科植物,具有抗缺氧、抗疲劳、抗辐射、抗寒冷、抗衰老及抑制细胞凋亡、保护神经细胞的作用<sup>[2-3]</sup>.文献[4]研究表明,水提取物对酪氨酸酶具有抑制作用,可以预防和治疗各种色素病及黑色素瘤;文献[5]研究表明,水提液中的有机物与微量元素作用,能够形成复杂的有机-无机化合物混杂体系,其药物活性明显高于有机溶剂提取物的活性.红景天中微量元素的总量及测定方法已经有报道<sup>[6-7]</sup>,但对其微量元素的形态研究还不多

见. 本文在对红景天中微量元素初次级形态<sup>[8]</sup>、次级形态<sup>[9]</sup>的研究基础上, 进一步研究蛋白质结合态、多糖结合态及人工胃酸提取液中的具有生物活性的微量元素的形态.

1 实验部分

1.1 仪器和材料

仪器有 7500 电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS, 安捷伦公司), BP210S 电子天平(北京赛多利斯天平有限公司), 高速离心机(上海安亭科学仪器厂), 旋转蒸发仪(上海亚荣生化仪器厂), 全玻璃微孔滤膜过滤器(Millipore 仪器公司), MK-II 型光纤压力自控微波消解器(上海新科微波技术应用研究所), SHA-B 水浴恒温振荡器(金坛市医疗器械厂), 酸度计(上海康仪仪器有限公司). 库页红景天由延边药学院提供, 并由吕惠子教授鉴定; Mg、Fe、Mn、Cr、Cu、Zn、Ni、Co 标准溶液由安捷伦公司提供. 实验材料还有: 超纯水; HNO<sub>3</sub> (高纯, 天津市科密欧化学试剂开发中心); H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (优级纯, 天津市鑫源化工厂), 分析纯; 阳离子交换树脂(西安蓝晓科技有限公司); Chelex-100 螯合树脂(Sigma 公司); 胃蛋白酶(1 : 10 000, 成都格雷西亚化学技术有限公司).

1.2 ICP-MS 工作条件

雾化器为 Angilent 100 μL/min PFA Micro Flow Nebulizer; 雾化室为石英双通道; Piltier 半导体控温于 (2 ± 0. 1) °C; 炬管为石英一体化, 2. 5 mm 中心通道; 采样锥材料为 Ni; 功率为 1 350 W; 采样深度为 7 mm; 载气流速为 1. 08 L/min.

1.3 样品形态的分析

1.3.1 样品中微量元素的总量和初级形态的分析 用二次去离子水洗净样品, 再用超纯水冲洗后干燥、粉碎、过 100 目筛, 得到原药. 样品中微量元素的总量和初级形态的分析方法见文献<sup>[8]</sup>.

1.3.2 样品中微量元素的次级形态的分析 样品中微量元素的次级形态的分析方法见文献<sup>[9]</sup>.

1.3.3 样品在人工胃酸液中微量元素的形态分析 准确称取样品 5. 000 g 置于 250 mL 锥形瓶

中, 加入 200 mL 人工胃酸液<sup>[10]</sup>, 置于 37 °C 恒温振荡器中保温震荡 4 h, 取出后过滤, 滤液定容至 250 mL. 提取液按总量方法进行消化定容和测定.

1.3.4 样品蛋白质结合态的分析 蛋白质结合态按文献<sup>[11]</sup>中的方法提取. 取 5. 0 mL 水提液加入 10 mL 丙酮混匀, 离心 (4 000 r/min), 沉淀物用干燥的丙酮洗涤 2 次, 然后用 1 mL 质量分数为 0. 1% 的 NaOH 溶解, 定容, 测定.

1.3.5 样品多糖结合态的分析 多糖结合态按文献<sup>[11-12]</sup>中的方法提取. 取 5 mL 提取液加入 10 mL 乙醇混匀, 离心 (4 000 r/min), 沉淀物用乙醇洗涤 2 次, 然后用二次蒸馏水溶解, 定容, 测定.

2 结果与讨论

依据“药胃肠药动学”原理<sup>[13]</sup>, 使用人工胃酸液和水提液分别对库页红景天进行元素提取和对比.

2.1 库页红景天在水提液中微量元素的形态分布

由表 1 可以看出: 在库页红景天水提液可溶态中, Mg 和 Zn 大部分以游离态存在, 分别占可溶态的 87. 32% 和 94. 23%, 其余 Mn、Fe、Ni、Cr、Co 和 Cu 的游离态分别占可溶态的 47. 85%、44. 50%、40. 26%、37. 50%、29. 41% 和 27. 63%; 除了 Zn 和 Cu 之外(不稳定态占可溶态的比例分别为 48. 90% 和 50. 00%), 其他 6 种元素不稳定态占可溶态的比例均高于 58%, 说明它们形成了更高级的结合形态. Cu 的蛋白质结合态最为丰富, 占可溶态的比例为 14. 47%, 其余 Fe、Zn、Cr、Ni、Mg、Mn 和 Co 的蛋白质结合态占可溶态的比例依次为 11. 35%、10. 71%、8. 13%、6. 62%、5. 75%、2. 25% 和 1. 76%; Cu、Co、Zn、Cr 和 Fe 5 种元素的多糖结合态占可溶态的比例均超过了 10%, 其中 Co 的多糖结合态所占比例最高, 达到了 15. 29%, Mg、Mn 和 Ni 的多糖结合态占可溶态的比例分别为 5. 79%、4. 31% 和 4. 16%, Cu、Zn 和 Mn 3 种元素与多糖的络合能力强弱与文献<sup>[11]</sup>相符. 研究<sup>[14]</sup>显示, 红景天多糖具有抗肿瘤活性可能和多糖与金属离子的络合能力相关.

## 2.2 库页红景天在人工胃酸液中微量元素的形态分布

由表 2 可以看出：在库页红景天人工胃酸液可溶态中,8 种元素的游离态占可溶态的比例均较高,其中 Mg、Zn 和 Mn 的游离态占可溶态的比例均超过了 65%,其余 Fe、Ni、Cr、Cu 和 Co 的游离态占可溶态的比例分别为 53.27%、45.13%、42.86%、39.16%和 36.84%。Cu 和 Co 的不稳定态占可溶态的比例分别为 37.35%和 36.84%,其他 6 种元素的不稳定态占可溶态的比例均高于 55%,较水提液可溶态中所占比例增大,这可能与人工模拟胃液的酸度和蛋白酶的活力有关,适宜的环境促使它们形成了高级形态. 与水提液相比,

Zn、Cu、Cr 和 Fe 的蛋白质结合态占可溶态的比例明显减少,而 Mg、Mn、Ni 和 Co 的蛋白质结合态占可溶态的比例增大,这可能与人工模拟胃液的酸度有关,不同的环境使金属离子的蛋白质结合态水解程度不同. 与水提液相比,Co、Zn、Cu、Cr 和 Fe 的多糖结合态占可溶态的比例显著减少(所占比例均低于水提液的 50%),Mn 和 Ni 的多糖结合态占可溶态的比例减少至水提液的 70%左右,Mg 的多糖结合态占可溶态的比例变化不大,这是由于红景天中的多糖是酸性杂多糖<sup>[15]</sup>,其中的 COO<sup>-</sup>与可溶态中的 Ca<sup>2+</sup>通过离子键相互作用聚集<sup>[16]</sup>的同时也与可溶态中的其他金属离子作用,因此降低了糖结合态中的金属离子浓度.

表 1 库页红景天水提液中 8 种元素的形态分析结果(n=5)

形态	不同元素的含量/(μg/g)							
	Mg	Fe	Mn	Cr	Cu	Zn	Ni	Co
可溶态	115.13	5.46	10.68	0.16	0.76	7.28	0.77	0.17
游离态	100.53	2.43	5.11	0.06	0.21	6.86	0.31	0.05
(游离态分布/%)	(87.32)	(44.50)	(47.85)	(37.50)	(27.63)	(94.23)	(40.26)	(29.41)
非游离态	13.32	2.10	4.88	0.09	0.56	0.37	0.35	0.12
稳定态	12.82	0.64	0.66	—	0.49	3.74	—	0.081
不稳定态	102.79	4.84	9.98	0.16	0.38	3.56	0.77	0.10
(不稳定态分布/%)	(89.28)	(88.65)	(93.44)	(100.00)	(50.00)	(48.90)	(100.00)	(58.82)
蛋白质结合态	6.64	0.62	0.24	0.013	0.11	0.78	0.051	0.003
(蛋白质结合态分布/%)	(5.75)	(11.35)	(2.25)	(8.13)	(14.47)	(10.71)	(6.62)	(1.76)
多糖结合态	6.67	0.64	0.46	0.023	0.11	1.08	0.032	0.026
(多糖结合态分布/%)	(5.79)	(11.91)	(4.31)	(14.38)	(14.47)	(14.84)	(4.16)	(15.29)

表 2 库页红景天人工胃酸液提液中 8 种元素的形态分析结果(n=5)

形态	不同元素的含量/(μg/g)							
	Mg	Fe	Mn	Cr	Cu	Zn	Ni	Co
可溶态	127.23	6.12	10.72	0.14	1.66	15.38	1.13	0.19
游离态	111.37	3.26	7.03	0.016	0.65	11.42	0.51	0.07
(游离态分布/%)	(87.53)	(53.27)	(65.58)	(42.86)	(39.16)	(74.25)	(45.13)	(36.84)
非游离态	15.99	3.11	3.96	0.11	0.96	4.17	0.59	0.11
稳定态	32.67	3.56	4.91	0.02	1.22	6.17	0.41	0.11
不稳定态	91.79	3.74	6.19	0.10	0.62	10.22	0.73	0.07
(不稳定态分布/%)	(72.14)	(61.11)	(57.74)	(58.82)	(37.35)	(66.45)	(64.60)	(36.84)
蛋白质结合态	10.13	0.41	0.59	5.9×10 <sup>-4</sup>	0.21	0.66	0.08	0.006
(蛋白质结合态分布/%)	(7.96)	(6.69)	(8.30)	(0.42)	(12.65)	(4.29)	(7.08)	(3.16)
多糖结合态	6.47	0.32	0.35	0.003	0.07	0.42	0.032	0.005
(多糖结合态分布/%)	(5.08)	(5.23)	(3.26)	(2.14)	(4.22)	(2.73)	(2.83)	(2.63)

以上的形态分析结果表明,8 种元素在人工胃酸液和水提液中其溶出率以及游离态、不稳定态、蛋白质结合态、多糖结合态所占比例都有一定的差异,这些元素在形态上的差异对库页红景天药效活性的作用有待进一步研究.

参考文献:

[1] 吉林省中医中药研究所,长白山自然保护区管理局,东北师范大学生物系.长白山植物志[M]. 长春:吉林人民出版社,1982:494.

[2] 宋月英,韩慧文,郝素云,等.红景天研究进展[J]. 武警医院学报,2004,13(1):66-68.

[3] 张文生,朱陵群,牛福玲,等.红景天苷对缺氧/缺糖损伤神经细胞的保护作用[J]. 中国中药杂志,2004,29(5):79-82.

[4] 龚静,张飞伟,韩锐,等.红景天水提液对酪氨酸酶抑制效果的初步研究[J]. 四川大学学报,2006,43(2):468-471.

[5] 周天泽.中草药微量元素形态分析的几个问题[J]. 中草药,1990,21(10):37-42.

[6] 阮晓,侯平,王强.新疆 6 种红景天属植物中微量元素和氨基酸含量分析[J]. 光谱学与光谱分析,2001,21(4):542-544.

[7] 辛士刚,王莹,王占军,等.红景天中微量元素的测

定方法研究[J]. 光谱实验室,2005,22(6):1254-1257.

[8] 姚艳红.红景天水提液中微量元素的初级形态分析[J]. 延边大学学报(自然科学版),2008,34(1):54-57.

[9] 李熙峰,张敬东,李承范,等.红景天中微量元素次级形态的分析[J]. 药物分析杂志,2011,31(6):1146-1149.

[10] 中华人民共和国药典[M]. 2 版:北京:化学工业出版社,2005:附录 XA 72.

[11] Karadjova I, Izgi B, Gucer S. Fractionation and speciation of Cu, Zn and Fe in wine samples by atomic absorption spectrometry[J]. Spectrochimica Acta Part B-atomic Spectroscopy, 2002, 57(3): 581-590.

[12] 王聪庆,陈娟,李彩东,等.红景天中红景天苷和多糖制备工艺研究[J]. 中药材,2011,33(7):1122-1125.

[13] 刘昌孝.中药药代动力学研究的难点和热点[J]. 药学学报,2005,40(5):395-401.

[14] 汉丽萍,梁忠言,张丽萍,等.高山红景天多糖的 RSA 分离纯化和组成分析[J]. 中国药学杂志,2002,37(6):418-421.

[15] 朱仙娥.酸性茶多糖的研究[D]. 广州:中山大学,2008:48-57.