

[研究简报]

青钱柳叶植物药中生命元素的溶出特性 及其化学形态研究

李 磊¹ 谢明勇¹ 孙振华² 吴熙鸿² 孙大海² 王小如²

(1. 南昌大学生命科学与食品工程学院, 南昌 330047;

2. 厦门大学化学系, 现代分析科学教育部重点实验室, 厦门 361005)

关键词 青钱柳; 元素形态分析; FIA-ICP-AES

中图分类号 O657

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2000)05-0707-03

青钱柳具有降低血糖和血压、抗肿瘤及抗衰老等多种功能, 但对其生理活性的物质基础尚不清楚^[1]. 研究表明, 锌、锰、镁等生命元素与人体胰岛素分泌和葡萄糖的利用有关, 可能在其降血糖方面发挥了重要作用^[1,2]. 但元素活性与其形态密切相关. 本文结合中草药微量元素形态分析的层次模式^[3], 用C-18柱分离、流动注射-电感耦合等离子体发射光谱法^[4]研究了青钱柳叶干制品中锌、锰、镁、铁等元素的含量及在不同溶剂中的溶出特性和化学形态.

1 实验部分

1.1 微波消解 采用SHIN CO MK-II 光纤控压密闭微波快速消解系统, 方法参见文献[5]. 所用标准参考物灌木枝叶(GBW07602)和苹果叶(SRM1515)也用同样方式消解.

1.2 常规水浴提取 称取约1.50 g烘干的样品放入100 mL烧杯中, 注入约80 mL沸腾的超纯水(18 M Ω , 下同), 加盖表面皿, 放在100 °C水浴中维持5 min, 立即趁热过滤. 冷却后移入100 mL容量瓶中, 用超纯水定容至刻度. 一式三份, 以超纯水为试剂空白.

1.3 微波萃取 采用CEM公司STAR System II微波萃取系统. 称取约1.50 g烘干的样品放入萃取瓶中, 注入约80 mL超纯水, 立即放入微波萃取器中, 2 min时间由室温升至100 °C, 并在此温度下维持5 min. 以下操作同上.

1.4 人工胃酸提取 人工胃酸参照文献[6]方法配制. 称取约0.375 g烘干的样品放入100 mL锥形瓶中, 加入人工胃酸25 mL, 置于37 °C恒温振荡器中保温振荡4 h, 取出过滤. 一式三份, 以人工胃酸为试剂空白.

1.5 元素形态分析 可溶态和悬浮态的分析方法参照文献[3]. 经0.45 μ m滤膜过滤的水提液中的元素即为可溶态. 用0.2 mol/L HNO₃冲洗滤膜并定容于10 mL容量瓶中, 测定洗液中的元素, 即为悬浮态. 将C-18柱串联在进样流路中, 直接与雾化器接口相联. 用流动注射仪控制时间, 切换进可溶态样品, 分离出有机和无机态后用ICP-AES(2070)检测. 仪器操作条件为: 冷却气流速9 L/min, 辅助气0.85 L/min, 载气1 L/min, 采样时间0.2 s/次.

2 结果与讨论

2.1 检出限和分析方法的准确性 在选定的工作条件下, 测得该方法对Zn, Mn, Mg和Fe的检出限分别为($n=11, 3\delta, \mu$ g/L): 44.6, 73.6, 102和62.6.

表1数据表明, 用两种不同的参考物在与样品相同的条件下做6次测定, 4种元素的回收率在

收稿日期: 1999-08-20.

基金项目: 国家自然科学基金重点基金(批准号: 29735160)、江西省自然科学基金(批准号: 9920029)和厦门大学化学系现代分析科学教育部重点实验室资助.

联系人简介: 谢明勇(1957年出生), 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事食品化学与营养学研究.

94.9%~108%之间. 由于植物提取液中元素的有机态和无机态存在着动态平衡, 要准确得到有机和无机态元素的回收率是困难的. 本实验仅在提取液中对 Zn, Mn, Mg 和 Fe 的有机态和无机态总量进行了加标回收, 其回收率分别为 99%, 97%, 94% 和 103%. 说明本实验所采用的溶样方法和测定方法是可靠的.

Table 1 Element determination of bush twigs and leaves(GBW07602) and apple leaves(SRM1515) by ICP-AES with microwave digestion ($n=6$, average \pm SD)

Element	Bush twigs and leaves(GBW07602)			Apple leaves(SRM1515)		
	Certified/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	Found/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	Recovery(%) [*]	Certified/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	Found/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	Recovery(%) [*]
Zn	20.6 \pm 1.0	21.2 \pm 0.4	103	12.5 \pm 0.3	13.3 \pm 0.5	106
Mn	58.0 \pm 3.0	60.2 \pm 1.5	104	54 \pm 3	51.5 \pm 0.5	95.4
Mg	0.287 \pm 0.011	0.280 \pm 0.120	97.6	0.271 \pm 0.008	0.258 \pm 0.002	95.2
Fe	1 020 \pm 40	1 100 \pm 80	108	83 \pm 5	81 \pm 2	97.6

* Expressed as: found value/certified value.

2.2 不同萃取方法元素的溶出特性 表 2 结果表明, 在同样温度下, 微波处理的 Zn, Mn 和 Mg 的溶出量分别是常规冲泡的 1.47, 1.22 和 1.45 倍, 但铁的溶出量没有显著差别. 在模拟的胃消化环境中, Zn, Mn, Mg 和 Fe 的溶出量分别为常规冲泡的 4.16, 3.93, 3.13 和 2.79 倍, 且前 3 种元素的溶出率都大于 60%. 可见, 与常规水浴提取相比, 微波萃取效果较好, 避免了常规提取由外界带来的可能的污染, 且元素在人工胃酸中的溶出量较大. 这一结果可为以该植物资源为基础的药物剂型的开发提供理论依据.

Table 2 Transfer ratio of selected elements in different solvents(average \pm SD)^{*}

Element	Total content	100 °C Microwave water extraction, 5 min		100 °C Water-bath leaching, 5 min		37 °C Artificial gastric acid, 4 h	
	/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	Transfer content	Transfer ratio(%)	Transfer content	Transfer ratio(%)	Transfer content	Transfer ratio(%)
Mn	654 \pm 8	128 \pm 3	19.6	105 \pm 2	16.1	413 \pm 15	63.1
Mg	2 590 \pm 30	730 \pm 63	28.2	504 \pm 10	19.4	1 580 \pm 100	61.0
Fe	347 \pm 6	13.7 \pm 1.3	3.95	13.9 \pm 1.0	4.01	38.8 \pm 2.5	11.2
Zn	67.8 \pm 3.4	14.5 \pm 0.6	21.4	9.85 \pm 0.37	14.5	41.0 \pm 0.9	60.5

* Transfer content expressed as: transfer value(μg)/sample weight(g); transfer ratio expressed as: transfer content/total content.

2.3 水浸液中 4 种元素的化学形态 条件选择: 根据文献[7]报道, 有机态元素能很好地保留于 C-18 柱上, 并且可被稀硝酸洗脱下来. 但是形态分离的好坏与进样量和硝酸浓度有关. 本研究利用单道 ICP-AES 单波长扫描功能, 对进样量、样品提升量、洗脱液的酸度等进行了优化. 最终所选条件: 进样量 100 μL ; 样品提升量 4.0 mL/min; 洗脱液为 0.5 mol/L HNO_3 (图 1). 峰 1 为没有被 C-18 柱保留的无机态元素, 峰 2 为被 C-18 柱保留, 经 0.5 mol/L HNO_3 洗脱下来的有机态元素. 可见, 在该条件下, 青钱柳萃取液中的有机态和无机态元素可以得到较好分离.

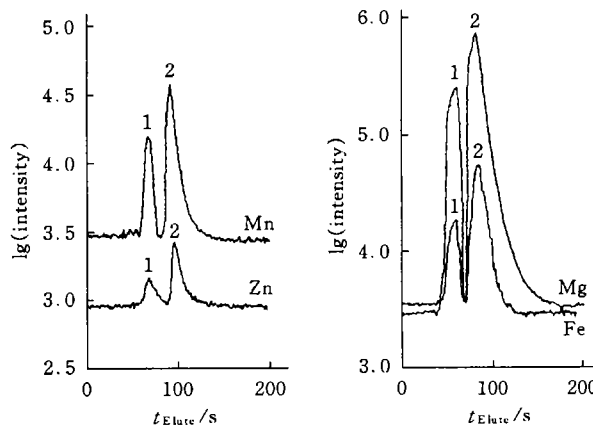


Fig. 1 Element speciation under the selected conditions

用不同提取方法所得提取液中各元素形态

分析结果示于表 3. 元素有机和无机态含量由标准加入法所得峰的积分面积作标准曲线计算. 在微波萃取液中, Zn, Mn, Mg 和 Fe 元素可溶态量分别占浸出总量的 86.9%, 98.4%, 92.5% 和 85.4%, 悬浮态很少. 水浴提取液中 4 种元素的可溶态量占浸出总量的 82% 以上. 而在元素的可溶态总量中, 有机形态和无机形态在两种萃取液中的分布行为不尽相同. Mg 和 Fe 的有机形态均占可溶态总量的 70% 以上, 但 Mn 在微波萃取液中, 有机形态所占比例较大(72.4%), 而在水浴萃取液中有机态所占比例相对微波萃取液少(60.1%). 不论是微波萃取还是沸水浸泡, 可溶态溶液中, Zn 有机态的含量都

比无机态的高. 其原因可能与萃取液中所含的有机成分有关.

Table 3 Analysis of element speciation in the microwave and water-bath extract at the temperature of 100 °C for 5 min ($\mu\text{g/g}$, average \pm SD)

Element	Microwave extraction				Water-bath extraction			
	Mn	Zn	Mg	Fe	Mn	Zn	Mg	Fe
Content in extract	128 \pm 3	14.5 \pm 0.6	730 \pm 63	13.7 \pm 1.2	105 \pm 2	9.85 \pm 0.37	504 \pm 10	13.9 \pm 1.0
Soluble species	126 \pm 3	12.6 \pm 0.7	675 \pm 13	11.7 \pm 1.7	102 \pm 2	8.81 \pm 0.30	488 \pm 7	11.4 \pm 1.0
Insoluble species	2.35 \pm 0.13	1.84 \pm 0.08	53.5 \pm 1.3	1.43 \pm 0.03	2.03 \pm 0.06	0.97 \pm 0.01	14.6 \pm 1.6	2.10 \pm 0.02
Organic species	91.2 \pm 3.2	8.16 \pm 0.15	513 \pm 11	8.43 \pm 1.15	61.3 \pm 2.6	5.38 \pm 0.24	359 \pm 11	8.18 \pm 0.69
Inorganic species	35.7 \pm 1.1	4.46 \pm 0.13	156 \pm 9	3.28 \pm 0.19	40.2 \pm 1.3	3.43 \pm 0.18	125 \pm 8	3.15 \pm 0.21

参 考 文 献

- 1 LENG Ren-Xuan(冷任轩). Jiangxi Chinese Medicine and Pharmacology(江西中医药)[J], 1994, **25**(2): 64—65
- 2 LI Lei(李 磊), XIE Ming-Yong(谢明勇), YI Xing(易 醒). Studies of Trace Elements and Health(微量元素与健康研究)[J], 1999, **16**(3): 69—71
- 3 FAN Xiang-Xi(樊祥熹), CHEN Ying(陈 颖), WANG Shu-Ying(王淑英). Analytical Laboratory(分析实验室)[J], 1993, **12**(4): 52—57
- 4 WANG Xiao-Ru, ZHUANG Zhi-Xia, SUN Da-Hai *et al.*. Atomic Spectroscopy[J], 1999, **20**(3): 86—91
- 5 ZHANG Yuan(章 元), ZHU Er-YI(朱尔一), ZHUANG Zhi-Xia(庄峙厦) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(), 1998, **19**(7): 1 054—1 056
- 6 CHI Wen-Jun(迟文俊), WU Ai-Xue(吴爱学). J. Chinese Traditional Medicine(中国中药杂志)[J], 1990, **15**(11): 31—33
- 7 LIN Jian-Ming(林建明), ZHUANG Zhi-Xia(庄峙厦), YANG Peng-Yuan(杨芃原) *et al.* J. Instrumental Anal. (分析测试学报)[J], 1993, **12**(6): 49—51

The Study on the Element Transference Characteristics and Element Speciation in the Extract of *Cyclocarya paliurus*(*Batal.*) *Iljinskaja* Leaves

LI Lei¹, XIE Ming-Yong^{1*}, SUN Zhen-Hua², WU Xi-Hong², SUN Da-Hai², WANG Xiao-Ru²

(1. College of Life Science and Food Engineering, Nanchang University, Nanchang 330047, China;

2. The Key Laboratory of Analytical Sciences of Educational Ministry,

Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract The study on the element transference characteristics and element speciation in the extract of *Cyclocarya paliurus*(*Batal.*) *Iljinskaja* leaves was performed by FIA-ICP-AES on the basis of C-18 bonded silica gel column separation and microwave digestion/extraction for sample treatment. Higher transfer ratio could be obtained by artificial gastric acid or with microwave extraction method. The contents of inorganic species and organic species of the four elements in the microwave extract at the temperature of 100 °C are as follows. Zn: (4.46 \pm 0.13) $\mu\text{g/g}$ and (8.16 \pm 0.15) $\mu\text{g/g}$; Mn: (35.7 \pm 1.1) $\mu\text{g/g}$ and (91.2 \pm 3.2) $\mu\text{g/g}$; Mg: (156 \pm 9) $\mu\text{g/g}$ and (513 \pm 11) $\mu\text{g/g}$; Fe: (3.28 \pm 0.19) $\mu\text{g/g}$ and (8.43 \pm 1.15) $\mu\text{g/g}$, respectively.

Keywords *Cyclocarya paliurus*(*Batal.*) *Iljinskaja*; Element speciation; FIA-ICP-AES

(Ed.: K, G)