

云南部分产地灯盏花水煎液中铝的化学形态初探*

马莎, 杨晓梅

(云南中医学院中药学院, 云南昆明 650500)

【摘要】以正辛醇-水分配体系模拟中药水煎液中的微量元素在人体肠胃中的分配情况, 采用 ICP-AES 测定灯盏花样品及其水煎液中铝的含量, 获取铝的化学形态浓度及分布规律, 结果显示: 样品中铝的水煮溶出率很低 (1.5%~1.7%), 总铝及总水溶态铝含量并不存在显著差别, 但水煎液中铝的形态存在较大差异, 人体不同的胃肠酸碱变化对水煎液中铝的形态分布产生一定影响。这些结果对云南灯盏花的进一步开发利用有一定参考价值。

【关键词】水溶性铝; 形态分析; 灯盏花

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-2723(2010)03-0030-03

近年来的毒理学研究表明: 人体含铝量过多可引发早老性痴呆、透析性痴呆以及损害骨骼等多种疾病^[1], 因此铝已被认为是一种毒性元素。微量元素的生态效应或毒性作用依其种类与形态的不同而不同, 因此铝的形态研究比单纯的总量测定更重要。

灯盏花近年来已成为云南省制药工业中生产多种制品的主要原料植物。有关灯盏花素的提取分离、药理、临床应用及灯盏花乙素的全合成等方面的研究较多, 但关于灯盏花中微量元素研究很少, 关于其中铝的形态分析研究未见报道。

针对植物样中铝的形态分析, 以聚铝植物——茶的研究居多^[2], 我们曾采用针对土壤样品的 Tisser 连续提取法对灌木饲料中铝进行形态分析^[3], 有些研究人员将该化学浸提法用于中药赤石脂、茯苓和麦冬中活性铝的分析^[4-6]。但是中药通常服用的剂型为煎剂即水提取液, 并且已经知道水煎剂的药物活性明显高于其有机溶剂 (包括极性较大的乙醇等) 提取物的活性^[7]。因此本文模拟中药水煎液在人体肠胃中的分配情况, 采用在药物鉴定中常用的正辛醇-水分配体系^[8], 分离提取云南部分产地灯盏花中铝的各种亲脂性及生物活性铝, 然后用电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-AES) 测定样品中铝总量及各形态铝含量, 探讨了人体的

胃肠酸度变化对铝形态的影响。为进一步研究中药中金属元素的存在形态, 深入探讨中药中金属元素在中药药材、药效方面的作用机制提供理论基础。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂及药材的预处理

ICP-1000 II 等离子体光谱仪 (日本岛津公司)。

仪器工作条件: 高频功率 1 200 W, 观测高度 15 mm, 载气流量 1.0 L/min, 冷却气流量 15 L/min, 等离子气流量 1.2 L/min, 净化气流量 3.5 L/min, 进样时间 20 s, 清洗时间 20 s, 积分时间 5 s, 分析线: 396.153 nm。

HNO₃、HClO₄ 等所用试剂均为优级纯或分析纯, 水为二次石英亚沸蒸馏水。

灯盏花样品采自云南丽江 (记为样品 1)、玉溪 (记为样品 2)、石屏 (记为样品 3), 以及从昆明福林堂购买的黑龙江样品 (记为样品 4)。经我院赵荣华教授鉴定为灯盏花样品。全草样品洗净、风干、碾细、过 40 目筛, 于 80℃ 烘箱中烘干 4 h, 存放于干燥器中备用。

1.2 实验方法

1.2.1 药材样品中铝总量测定

准确称取灯盏花粉末样 0.2 g, 加入 5 mL HNO₃-HClO₄ (4:1) 浸泡, 放置过夜, 然后低温加热

* 收稿日期: 2009-11-17 修回日期: 2010-03-15

作者简介: 马莎 (1975~), 女, 云南人, 讲师, 主要从事分析化学研究。

消化至溶液澄清,大火加热使大量白烟冒尽后,冷却,用1% HNO₃定容至50mL容量瓶中,供ICP-AES测定。

1.2.2 水煎液的制备

制备时沿袭传统中药煎煮法,与中药临床用药接近。准确称取灯盏花样品10g于250mL烧杯中,加水100mL,浸润10min,加热至沸腾后保持微沸15min,离心,残渣分别加入80mL沸水两次,保持微沸15min,合并3次水煎液,低温浓缩后定容至100mL。

1.2.3 水煎液中铝总量测定

取适量上述水煎液,低温浓缩至小体积,冷却,加入15mL HNO₃-HClO₄(4:1),放置过夜,低温消化至溶液澄清,若仍混浊或颜色较深,补加少量混合酸继续消化,大火加热使大量白烟冒尽,冷却,用1% HNO₃定容至25mL容量瓶中。用于

ICP-AES测定。

1.2.4 水煎液中铝的形态分析

取适量上述水煎液两组,用0.2mol/L HCl和0.01mol/L NaOH调节溶液的pH值,一组调为胃液的酸度(pH=1.3),另一组调为小肠液的酸度(pH=7.6)^[8],放置2h,间隙振摇,然后移入分液漏斗中,加入5mL正辛醇振荡萃取两次(每次振荡10min后静置分层30min),合并两次的水相按1.2.3所述方法消化后测定水煎液中胃酸及肠酸水溶态铝的含量,用差减法求得各醇溶态铝的浓度;胃酸中醇溶态铝=总水溶态铝-胃酸水溶态铝;肠酸醇溶态铝=总水溶态铝-肠酸水溶态铝。

2 结果与讨论

灯盏花样品中总铝测定结果及水煎液中各形态铝分布情况见表1。

表1 样品中铝的形态分布/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

样品	总量	总水溶态	水煎溶出率 /%	胃酸条件(pH 1.3)			肠酸条件(pH 7.6)		
				胃酸水溶态	胃酸醇溶态	K_{ow1}^*	肠酸水溶态	肠酸醇溶态	K_{ow2}^*
1	109.7	1.82	1.7	0.53	1.29	2.4	1.27	0.55	0.43
2	110.1	1.74	1.6	0.20	1.54	7.7	0.82	0.92	1.1
3	125.0	2.04	1.6	1.0	1.04	1.04	0.44	1.60	3.6
4	127.9	1.90	1.5	1.0	0.90	0.90	1.43	0.47	0.33

* K_{ow1} - 胃酸条件下有机药物的亲脂性及生物活性; K_{ow2} - 肠酸条件下有机药物的亲脂性及生物活性。

由表1可知:4个样品中总铝及总水溶态铝含量不存在显著差别,药材样品中铝的总量较高,但水煎溶出率很低(1.5%~1.7%),即总水溶态铝很少,说明常规的中药煎服方式引入人体的铝量很少,因此单纯用总量衡量铝对人体的危害并不全面。

正辛醇是一种结构上与人体内的碳水化合物和脂肪类似的长链烷烃醇,因此在药理学中常用 K_{ow} 参数($K_{ow} = co/cw$, co和cw分别为该化合物在正辛醇相和水相中的平衡浓度)评价有机药物的亲脂性及生物活性^[8]。用正辛醇-水分配体系来模拟中药水煎液在人体胃肠中的分配情况,通过模拟人体胃肠酸碱变化对铝元素形态转化的影响可知:产地不同, K_{ow} 不同,即水溶性铝的形态存在较大差异: K_{ow1} 大于或接近1,在胃酸条件下水溶性有

机态铝较多,在此酸度下不易转化成无机态铝;1、2、4号样 K_{ow2} 小于或接近1,在肠酸条件下,水煎液中无机态铝较多,在此酸度下可能部分有机态铝转化为无机态铝。从总体上看,大部分样品的 K_{ow} 大于或接近1,说明尽管人体胃肠酸碱变化对铝的形态分布产生一定影响,但中药中含有多种有机成分,它们带有各种活性基团(酚羟基、羧基、氨基、巯基杂环氮等),可作为有机配体,与微量元素形成复杂的配合物,因此水煎液中铝仍主要以易被人体吸收的水溶性有机态铝居多。溶液酸碱度改变对中药水煎液中铝形态分布的影响较小;1、4号样例外,它们的 K_{ow2} 较小,可能易从有机态转化成无机态,要注意无机态铝中毒性最大的 Al^{3+} , $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^{+}$ ^[9]。1、2、4号样品 K_{ow1} 大于 K_{ow2} ,说明该样品中水溶性铝在胃酸条件下比

在肠酸中更易被人体吸收; 3 号样品则相反 (K_{ow2} 大于 K_{ow1})。

总而言之, 产地不同, 灯盏花样品中总铝及总水溶态铝含量不存在显著差别, 但水煎液中铝的形态存在较大差异, 差异产生的原因应考察样品生长的外部环境如: 土壤、水质及施肥等问题。酸度对水溶性有机态铝转变为水溶性无机态铝的影响是肠酸比胃酸大。人体不同的胃肠酸碱变化对水煎液中铝的形态分布产生一定影响, 从而导致铝对人体的生理活性不同, 因此以总量衡量铝的毒性并不全面, 而应该具体考虑其化学形态分布情况。

[参考文献]

- [1] Mayor G H. Aluminium; a toxicant [J]. Am. J. Kidney Dis. 1985, 6: 285 - 287.
- [2] 罗明标, 刘艳, 张国庆, 等. 茶汤中铝的浓度、形态和生物可给性 [J]. 茶叶科学, 2004, 24 (3): 153 - 158.
- [3] 马莎, 尹家元, 杨继红, 等. 灌木饲料中铝的形态分析研究 [J]. 分析科学学报, 2003, 19 (3): 217 - 220.
- [4] 徐鹏, 孙建民, 孙汉文. 化学浸提法研究中药赤石脂中活性铝的溶出及形态分布 [J]. 光谱学与光谱分析, 2003, 23 (6): 1203 - 1205.
- [5] 苑忠格, 孙建民, 张楠, 等. 化学浸提法研究中药麦冬中活性铝的形态分布 [J]. 微量元素与健康研究, 2007, 24 (6): 23 - 24.
- [6] 孙建民, 苑忠格, 石志红, 等. 化学浸提法研究中药茯苓中活性铝的形态分布 [J]. 分析科学学报, 2008, 24 (1): 111 - 113.
- [7] 周天泽, 邹洪. 原子光谱样品处理技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 317.
- [8] 李顺兴, 朱国辉. 火焰原子吸收光谱法分析水仙中微量元素的形态 [J]. 光谱实验室, 2001, 18 (5): 692 - 696.
- [9] Sullivan T J, Seip H M. A Comparison of frequently used methods for the determination of aqueous aluminum [J]. Intern. J. Environ. Anal. Chem., 1986, 26: 61 - 75.

(编辑: 岳胜难)

Speciation Analysis of Water - Soluble Aluminium in Erigeron Breviscapus of Yunnan

MA Sha, YANG Xiao - mei

(Yunnan University of TCM, Kunming Yunnan 650500, China)

[ABSTRACT] The system of $n - C_8H_{17}OH - H_2O$, which usually used in evaluation of biological function of the organic drugs in the human gastrointestinal system, was adopted to study the distribution of Aluminium in water decoction of Erigeron breviscapus of Yunnan. ICP - AES was used for determination of Aluminium concentration. The extraction rate of Aluminum by water is 1.5% ~ 1.7%. There are little differences in total amount of Aluminum and total amount of water - soluble Aluminum in different samples. But these data of K_{ow} to evaluate the lipophilicity and bioactivity of the organic medicine revealed that there exist great difference among the samples in speciation of water - soluble aluminum. The changes of gastric and intestinal acidity have some influences on distribution of speciation of water - soluble aluminum. The results are valuable for development and utilization on Erigeron breviscapus of Yunnan.

[KEY WORDS] water - soluble aluminium; speciation analysis; erigeron breviscapus

欢迎登录云南中医学院学报网站

<http://www.ynzyxyxb.cn>