

塞隆骨与虎骨中矿物质元素的比较

索有瑞^{1,2}, 张宝琛², 汪汉卿¹

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所, 甘肃 兰州 730000; 2. 中国科学院西北高原生物研究所, 青海 西宁 810001)

摘要: 目的 对比分析国家一类动物药塞隆骨和禁用传统中药材虎骨中的 19 种矿物质元素的含量。方法 骨骼样品经灰化或消解处理后, 采用原子吸收光谱法、氢化物原子荧光光谱法、催化极谱法等分析方法测定矿物质元素。结果 两种动物骨骼中元素含量差异显著, 塞隆骨 11 种元素高于虎骨, 特别是 Cu、Zn、Fe、Mn、Se 等生命活动必需微量元素塞隆骨极为显著地高于虎骨, 而组成骨骼的主要成分 Ca、P 则为虎骨高于塞隆骨。矿物质元素在头骨、脊梁骨和腿骨中分布非常不平衡, 多数元素以头骨中分布最为丰富, 而 5 种常量元素 Ca、P、Na、Mg、K 的含量为腿骨 > 头骨 > 脊梁骨。骨骼中主要成分 Ca 和 P 的存在形式主要为羟磷灰石 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 。结论 塞隆骨骨骼中的矿物质元素与虎骨有可比性, 必需微量元素塞隆骨明显优于虎骨。

关键词: 塞隆骨; 虎骨; 矿物质元素

中图分类号: R 282.74

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2004)04-0445-04

Comparison on mineral elements in bone of Sailong and tiger

SUO You-rui^{1,2}, ZHANG Bao-chen², WANG Han-qing¹

(1. Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2. Northwest Institute of Plateau Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining 810001, China)

Abstract: **Object** The contents and distribution of 19 mineral elements in Sailong bone and tiger bone, which are the first-class national animal medicinal materials and the banned Chinese materia medica respectively, were analyzed and compared. **Methods** After the skeleton samples were reduced into ashes or digested, 19 mineral elements were determined by atom absorption spectrometer (AAS), hydride generation atomic fluorescence spectrometry (HAAS), and catalytic wave oscillograph (CWOP). **Results** The contents of mineral elements were significantly different in the two kinds of animals' bone. By comparison, the contents of 11 elements in Sailong bone were higher than those in tiger bone, and especially the contents of Cu, Zn, Fe, Mn, Se, etc., which were essential for life activities, were much higher in Sailong bone. However, the contents of Ca and P, the main components of skeleton, were higher in tiger bone. Moreover, the distribution of mineral elements were not so average in the head bone, backbone, and leg bone, the most mineral elements were the richest in head bone. However, the content distribution trend of five macro-elements (Ca, P, Na, Mg, and K) was: leg bone > head bone > backbone. The existing form of Ca and P in the skeletons of Sailong and tiger was mainly $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. **Conclusion** The mineral element contents in the skeletons of Sailong and tiger bone have the comparability. It shows that the contents of essential trace elements in Sailong bone are prior to those in tiger bone, significantly.

Key words: Sailong bone; tiger bone; mineral elements

国家一类动物新药材塞隆骨是青藏高原特有啮齿科动物高原鼯鼠 *Myosorex baileyi* F. 的干燥全骨架^[1]。中国科学院西北高原生物研究所历经 10 余年, 与北京同仁堂药厂将塞隆骨开发成为国家一类动物新药材, 并开发出“塞隆风湿酒”, 之后相继开发

出“塞雪风湿胶囊”、“晶珠风湿胶囊”等国家新药, 使破坏草地的害兽成为丰富的药材资源^[2]。塞隆骨性微温、味辛咸, 入肝肾经, 其主要功能为祛风除湿散寒、舒筋活络、强筋健骨及增强肌体抗力, 其药理学作用与传统名贵中药材虎骨类似^[3,4]。为了开展塞隆

收稿日期: 2003-08-06

作者简介: 索有瑞 (1960-), 男, 中国科学院西北高原生物研究所研究员, 享受国务院政府特殊津贴专家, 中国科学院兰州化学物理研究所在读博士, 主要从事传统藏药现代化改造、青藏高原生物资源开发等研究, 取得省部级研究成果 13 项, 获青海省科技进步二等奖 2 项, 三等奖 2 项, 地质矿产部三等奖 1 项, 发表论文 60 余篇, 出版专著 1 部。

Tel: (0971) 6143857 E-mail: yrsuo@sohu.com

骨代替虎骨的研究工作^[5], 本实验以虎骨为对照, 进行了塞隆骨主要组成成分——无机化学成分的对比较研究, 目的是以塞隆骨代替虎骨入药, 改造禁止使用的虎骨制剂, 使其恢复生产, 挽回国家经济损失。

1 材料与方法

1.1 实验样品: 塞隆骨经中国科学院西北高原生物研究所樊乃昌研究员鉴定为高原鼢鼠 *Myospalax baileyi* 的干燥全骨架。在青海省门源县草原捕捉成龄塞隆, 随机取样 10~15 只, 剥皮剔肉, 取出骨骼, 晾干后再精细加工, 去除头骨中的大脑, 使之成为纯骨, 用去离子水冲洗干净, 60℃ 恒温烘箱中干燥。按头骨、脊梁骨、腿骨和整体骨骼分别取样, 经粉碎过 60 目筛, 不同部位骨骼样品中元素含量差异较大, 为了提高分析准确度^[6], 样品充分混匀, 装袋备用。

虎骨为东北虎 *Panthera tigris altaica* Tem-minck 的风干骨架, 由西宁市动物园饲养, 因胃病死亡, 雌性, 16 岁, 同上处理, 按部位分别取样。

表 1 骨骼样品元素测定方法及仪器

Table 1 Analysis methods and instruments for elements determination in skeleton samples

分析方法	分析仪器	测定元素
火焰原子吸收光谱法	日立 180/80 原子吸收光谱仪	Cu, Zn, Fe, Mn, Co, Ni, Pb, Cd, K, Na, Cr
氢化物原子荧光光谱法	XDY-1 型无色散原子荧光光谱仪	As, Hg, Se
催化示波极谱法	JP- 型示波极谱仪	Mo
离子选择电极法	pH- S3B 精密电位计, 氟离子选择电极	F
分光光度法	721 型分光光度计	P
EDTA 容量滴定法	常规容量滴定仪器	Ca, Mg

2.1 元素含量及其差异显著性 矿物质元素是人和动物生命活动必需的营养成分, 尤其在骨骼中矿物质元素相对富集。表 2 列出了塞隆骨和虎骨中 19 种元素的含量, 同时对其含量的差异性进行了显著性检验。

除 Cd 元素以外, 18 种元素在两种动物骨骼之间的含量差异极为显著。其中有 11 种元素在塞隆骨中为高, 7 种元素在虎骨中为高。必需微量元素 Cu, Zn, Fe, Mn, Cr, F, Se 等元素在塞隆骨中的含量极显著地高于虎骨, 其中 Cu 高 1.75 倍, Zn 1.88 倍, Fe 2.20 倍, Mn 1.57 倍, Cr 1.77 倍, F 1.41 倍, Se 3.76 倍。这些元素有许多重要的生物活性, 营养作用和生理功能^[7,8], 是塞隆骨一系列药理作用的物质基础之一。从必需微量元素含量来看, 塞隆骨明显优于虎骨。

2.2 元素含量的相关分析: 从表 3 可见, 塞隆骨和虎骨中 19 种元素中有 13 种元素有显著的相关性, 其中 Ca、P、K、Na、Cu、Mo、Pb 和 As 8 种元素呈正相关, 表明动物塞隆和虎对这些元素的需求和敏感程度具有一致性。而 Zn、Cr、F、Cd、Hg 5 种元素呈负相关, 这与两种动物的生理特点、生活习性、饮食结构等因素有关。

1.2 骨骼分析样品的前处理

1.2.1 灰化样品的处理: 准确称取骨骼样品 2.000 g 于瓷坩埚中, 放入马弗炉, 从低温升至 550℃, 灰化 3~4 h, 冷却后, 加入 5 mL (1:1) 硝酸, 加热溶解灰分, 转移到 100 mL 量瓶, 用去离子水定容。此溶液用于测定 Cu, Zn, Fe, Mn, Co, Ni, Pb, Cd, K, Na, Ca, Mg, P, Mo, Cr 15 种元素。

1.2.2 消化样品的处理: 准确称取骨骼样品 1.000 g 于 100 mL 烧杯中, 加入 5 mL 硝酸, 放置 3~4 h 后, 在电热板上低温消化 1 h, 加入 2 mL 过氧化氢, 再消化至体积 1~2 mL, 加入 5 mL 盐酸, 加热溶解盐类, 转移到 50 mL 量瓶, 用去离子水定容。此溶液用于测定 As, Hg, Se 和 F 4 种元素。

1.3 元素测定方法、仪器及标准回收率: 仪器分析采用标准曲线法, 各元素标准回收率为 95.6%~102.8%。测定方法及仪器见表 1。

2 结果与讨论

2.3 元素在骨骼不同部位的分布: 表 4 列出了塞隆骨和虎骨不同部位中元素含量。矿物质元素在骨骼

表 2 塞隆骨和虎骨中 19 种元素的含量及差异性

Table 2 Contents and differences of 19 kind of mineral elements in bone of Sailong and tiger

元素	样品数	塞隆骨/(mg·kg ⁻¹)	虎骨/(mg·kg ⁻¹)	t 检验
Ca [*]	15	15.28 ± 1.260	19.85 ± 0.400	P<0.001
P [*]	15	7.310 ± 0.390	9.10 ± 0.210	P<0.001
K [*]	15	0.505 ± 0.014	0.190 ± 0.076	P<0.001
Na [*]	15	0.425 ± 0.034	0.559 ± 0.023	P<0.001
Mg [*]	15	0.420 ± 0.057	0.381 ± 0.008	P<0.050
Cu	15	8.66 ± 3.650	4.95 ± 0.820	P<0.050
Zn	15	171.60 ± 10.890	94.47 ± 5.380	P<0.001
Fe	15	308.40 ± 41.940	140.00 ± 41.900	P<0.001
Mn	15	4.36 ± 1.170	2.78 ± 0.240	P<0.001
Co	15	0.223 ± 0.052	0.355 ± 0.035	P<0.001
Ni	15	0.183 ± 0.025	0.223 ± 0.021	P<0.001
Cr	15	1.770 ± 0.420	1.00 ± 0.130	P<0.001
Mo	15	0.359 ± 0.087	0.157 ± 0.032	P<0.001
F	15	33.730 ± 3.630	23.93 ± 5.070	P<0.001
Pb	15	3.120 ± 0.490	9.29 ± 0.980	P<0.001
Cd	15	0.344 ± 0.105	0.278 ± 0.098	P<0.050
As	15	1.220 ± 0.680	4.71 ± 0.970	P<0.001
Hg	15	0.264 ± 0.024	0.047 ± 0.011	P<0.001
Se	15	0.169 ± 0.049	0.045 ± 0.002	P<0.001

带有“*”元素的含量为%。

“” shows element contents are percent in unit

表 3 塞隆骨和虎骨元素的相关性分析

Table 3 Correlations of mineral element in bone of Sailong and tiger

元素	自由度	回归方程	相关系数 r	t 值	t 检验
Ca [*]	13	$Y = 0.243X + 16.15$	0.769 0	4.335	$P < 0.001$
P [*]	13	$Y = 0.474X + 5.634$	0.880 3	6.691	$P < 0.001$
K [*]	13	$Y = 5.097X - 2.382$	0.981 3	18.39	$P < 0.001$
Na [*]	13	$Y = 0.646X + 0.285$	0.976 3	16.27	$P < 0.001$
Mg [*]	13	$Y = -0.064X + 0.408$	-0.457 4	1.854	$P > 0.05$
Cu	13	$Y = 0.088X + 4.195$	0.712 7	3.663	$P < 0.01$
Zn	13	$Y = -0.468X + 171.7$	-0.947 2	10.64	$P < 0.001$
Fe	13	$Y = -0.060X + 158.6$	-0.060 1	0.217	$P > 0.05$
Mn	13	$Y = 0.084X + 2.420$	0.408 8	1.615	$P > 0.05$
Co	13	$Y = 0.283X + 0.292$	0.424 0	1.688	$P > 0.05$
Ni	13	$Y = -0.175X + 0.255$	-0.215 2	-0.794	$P > 0.05$
Cr	13	$Y = -0.191X + 1.341$	-0.597 1	2.685	$P < 0.05$
Mo	13	$Y = 0.331X + 0.038$	0.886 4	6.909	$P < 0.001$
F	13	$Y = -1.242X + 65.83$	-0.888 7	6.992	$P < 0.001$
Pb	13	$Y = 1.790X + 3.701$	0.899 8	7.443	$P < 0.001$
Cd	13	$Y = -0.814X + 0.558$	-0.874 0	6.487	$P < 0.001$
As	13	$Y = 1.224X + 3.221$	0.860 3	6.083	$P < 0.001$
Hg	13	$Y = -0.328X + 0.134$	-0.703 4	-3.569	$P < 0.01$
Se	13	$Y = -0.007X + 0.046$	-0.173 4	0.635	$P > 0.05$

X 代表塞隆骨, Y 代表虎骨。带有“^{*}”元素的含量为%。

X is Sailong bone, Y is tiger bone. “^{*}” Shows element contents are percent in unit

不同部位中含量存在显著的差异,即使同一块骨骼的不同取样部位,各种元素含量也存在较大的差异。因此,骨骼矿物质元素的测定一定要注意取样的代表性和均匀性。Ca, P, K, Na, Mg 5 种常量元素在塞

隆骨不同部位的含量顺序一致,即 $Ca > P > K > Mg > Na$,在虎骨中的含量顺序也一致,即 $Ca > P > Na > Mg > K$ 。这 5 种元素的总量在塞隆骨和虎骨不同部位的顺序一致,即塞隆骨腿骨(25.87%)> 头骨(24.5)> 脊梁骨(22.54%);虎骨腿骨(30.72%)> 头骨(29.73%)> 脊梁骨(29.18%)。

2.4 骨骼中主要成分钙、磷含量,比值及存在形式:钙、磷是骨骼的主要成分,在动物骨骼中钙磷主要以羟基磷灰石 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 形式存在。除此之外,尚有磷酸八钙 $Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$ 、磷酸三钙 $Ca_3(PO_4)_2$ 、二水磷酸氢钙 $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ 等。它们主要是在不同条件下形成的 Ca/P 比,以及 PO_4^{3-} 离子和 Ca^{2+} 离子的羟基化不同^[10]。塞隆骨和虎骨中钙、磷含量及其比值见表 5,两种骨骼及其各部位的 Ca, P 含量差别明显,但是 Ca 与 P 的比值差别并不明显。化学式的钙磷比:羟基磷灰石 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 2.156;磷酸八钙 $Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$ 1.721;磷酸三钙 $Ca_3(PO_4)_2$ 1.941;二水磷酸氢钙 $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ 1.291。根据表 5 中塞隆骨和虎骨不同部位骨骼 Ca/P 比值范围 2.102 ~ 2.196 可知,全骨和各部位骨骼中的钙磷主要以羟基磷灰石 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 的形式存在,虎骨比塞隆骨吻合性更高,这与虎骨骨骼大、肌肉等杂质含量小、相对纯度高有关。

表 4 塞隆骨和虎骨不同部位中元素含量(n= 5)

Table 4 Elements content in different parts of bone of Sailong and tiger (n= 5)

元素	塞隆骨/(mg · kg ⁻¹)			虎骨/(mg · kg ⁻¹)		
	头骨	脊梁骨	腿骨	头骨	脊梁骨	腿骨
Ca [*]	15.67 ± 0.10	14.46 ± 0.08	16.89 ± 0.08	19.47 ± 0.07	19.13 ± 0.12	20.36 ± 0.10
P [*]	7.44 ± 0.05	6.80 ± 0.06	7.69 ± 0.05	9.04 ± 0.05	8.88 ± 0.06	9.36 ± 0.04
K [*]	0.516 ± 0.003	0.513 ± 0.003	0.485 ± 0.002	0.251 ± 0.002	0.233 ± 0.003	0.087 ± 0.003
Na [*]	0.472 ± 0.004	0.360 ± 0.007	0.396 ± 0.003	0.589 ± 0.004	0.552 ± 0.004	0.535 ± 0.002
Mg [*]	0.492 ± 0.004	0.409 ± 0.005	0.408 ± 0.004	0.378 ± 0.004	0.388 ± 0.008	0.376 ± 0.005
Cu	17.73 ± 0.62	4.32 ± 0.19	3.94 ± 0.15	5.73 ± 0.12	5.24 ± 0.14	3.89 ± 0.15
Zn	158.8 ± 2.23	171.9 ± 1.53	184.1 ± 2.59	97.12 ± 0.54	92.40 ± 1.68	84.89 ± 1.69
Fe	361.9 ± 4.43	298.3 ± 5.54	264.9 ± 6.42	117.5 ± 4.00	196.6 ± 5.10	105.9 ± 3.50
Mn	5.93 ± 0.23	3.67 ± 0.17	3.50 ± 0.16	2.93 ± 0.16	2.50 ± 0.13	2.92 ± 0.06
Co	0.292 ± 0.016	0.190 ± 0.010	0.188 ± 0.015	0.376 ± 0.017	0.312 ± 0.008	0.376 ± 0.021
Ni	0.170 ± 0.016	0.210 ± 0.010	0.170 ± 0.023	0.248 ± 0.008	0.216 ± 0.009	0.206 ± 0.011
Cr	1.27 ± 0.06	2.24 ± 0.07	1.79 ± 0.07	1.05 ± 0.08	0.85 ± 0.04	1.11 ± 0.09
Mo	0.474 ± 0.019	0.290 ± 0.019	0.312 ± 0.018	0.194 ± 0.005	0.120 ± 0.012	0.158 ± 0.008
F	29.34 ± 1.14	37.45 ± 1.39	34.41 ± 0.96	29.56 ± 0.99	18.35 ± 0.77	23.89 ± 3.14
Pb	3.17 ± 0.21	2.55 ± 0.14	3.65 ± 0.16	9.33 ± 0.25	8.15 ± 0.19	10.40 ± 0.32
Cd	0.206 ± 0.011	0.440 ± 0.010	0.386 ± 0.027	0.378 ± 0.004	0.152 ± 0.008	0.304 ± 0.009
As	1.64 ± 0.11	1.72 ± 0.10	0.29 ± 0.05	5.77 ± 0.24	4.85 ± 0.14	3.51 ± 0.12
Hg	0.286 ± 0.004	0.234 ± 0.003	0.274 ± 0.004	0.047 ± 0.002	0.060 ± 0.003	0.034 ± 0.001
Se	0.218 ± 0.02	0.185 ± 0.003	0.105 ± 0.004	0.046 ± 0.002	0.044 ± 0.001	0.046 ± 0.001

带有“^{*}”元素的含量为%

“^{*}” shows element contents are percent in unit

表 5 塞隆骨和虎骨钙、磷含量及比值
Table 5 Content of Ca and P, and their ratio
in bone of Sailong and tiger

名 称		Ca/ %	P/ %	Ca/ P
塞隆骨	全骨(<i>n</i> = 18)	15. 27	7. 25	2. 102
	头骨(<i>n</i> = 5)	15. 67	7. 44	2. 106
	脊梁骨(<i>n</i> = 5)	14. 46	6. 80	2. 106
	腿骨骨(<i>n</i> = 5)	16. 89	7. 69	2. 196
虎 骨	全骨(<i>n</i> = 18)	19. 85	9. 09	2. 184
	头骨(<i>n</i> = 5)	19. 47	9. 04	2. 154
	脊梁骨(<i>n</i> = 5)	19. 13	8. 88	2. 154
	腿骨(<i>n</i> = 5)	20. 36	9. 36	2. 175

References:

[1] Xie Z W. *Handbook of Chinese Traditional and Herbal Drugs* (全国中草药名鉴) [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 1996.
[2] Zhang B C. Important significance of Sailong bone replacing

tiger bone [J]. *Chin J Inf Tradit Chin Med* (中国中医药信息杂志), 1996, 3(7): 38-39.
[3] Liu Z G, Zhang X D, Zhang S Q, *et al.* Treatment of rheumatoid arthritis 28 cases by Sailong bone [J]. *Med J Chin PAPF* (武警医学), 1999, 10(1): 29-30.
[4] Hai P. Experimental study on anti-inflammatory effect of Sailong bone [J]. *Liaoning J Tradit Chin Med* (辽宁中医杂志), 2002, 27(11): 524-527.
[5] Zhou Q D. Sailong bone replacing tiger bone as drug [J]. *Wild Animal* (野生动物), 1998, 19(5): 38.
[6] Fell G S. Accuracy of trace element analysis in biological samples [J]. *Trends Anal Chem*, 1984 (7): 9-13.
[7] Underwood E J. *Trace Elements in Human and Animal Nutrition* [M]. New York: Academic Press, 1977.
[8] Wlostowski T, Chetnicki W, Baldyga W G, *et al.* Zinc, iron, copper, manganese, calcium and magnesium supply status of free-living bank voles [J]. *Acta Theriol*, 1988, 33 (4): 555-573.

Influence of producing area and plant age on oxymatrine content
in root of *Sophora flavescens*

LI Hong-min¹, HUANG Ren-quan², HAO Jian-guo¹, JIA Jing-fen^{1*}

(1. College of Life Science, Northwest University, Xi'an 710069, China; 2. Tiansheng Drug and Pharmaceutical Division, Xi'an High Tech Industries Co., Xi'an 710075, China)

Abstract: **Object** The influence of producing area and plant age on oxymatrine levels in the dried root of *Sophora flavescens* Ait. has been investigated to provide useful information to optimize the areas for mass scale propagation, proper management and species conservation. **Methods** The oxymatrine was quantified by HPLC and various statistical treatments were carried out following SPSS 9.0 and Microsoft Excel. **Results** The oxymatrine concentrations in the root samples collected from 17 provinces and regions differed from 0.494% to 4.127% and the maximum oxymatrine content (3.493%) was recorded in the root sample collected from Heilongjiang Province. Analysis of variance indicates a highly significant difference in the oxymatrine content of roots collected from different provinces, and the samples from the cold arid northern high-latitude areas had higher oxymatrine than those from warm humid southern low-latitude areas in the mainland China. Plant age is positively related to the total root biomass and oxymatrine content. **Conclusion** The oxymatrine content in the roots of *S. flavescens* is quite different between different areas and plant ages. The *S. flavescens* growing in the cold arid northern high-latitude areas had higher oxymatrine concentration.

Key words: *Sophora flavescens* Ait.; oxymatrine; HPLC; producing area; plant age

收稿日期: 2003-06-19
作者简介: 李红民(1972-), 女, 陕西泾阳人, 1997年毕业于华中农业大学微生物专业, 获理学硕士学位, 现为西北大学生命科学学院讲师、植物细胞工程方向在职博士研究生。 E-mail: hlhm2002@yahoo.com.cn
* 通讯作者