

鲨鱼软骨粉中无机成分与形态分析*

茅力¹ 陈逸君² 朱育平² 朱卫²
曹密² 陈景衡¹ 戴乐美²

(¹南京医科大学公共卫生学院, 南京 210029)

(²南京大学现代分析中心, 南京 210093)

摘要 本文用等离子发射光谱法测定了鲨鱼软骨粉中的无机元素, 并用红外光谱仪和 X 射线衍射仪进行了结构分析。结果表明, 鲨鱼软骨粉中的主要无机成分为 $1/2 [Ca(OH)_2 \cdot 3Ca_3(PO_4)_2]$ 。还讨论了铈的营养作用。

关键词 鲨鱼, 软骨, $1/2 [Ca(OH)_2 \cdot 3Ca_3(PO_4)_2]$,

前言

鲨鱼软骨粉具有多种治疗和保健作用, 近几年在国内外颇为风靡, 但因来源困难而价格昂贵。作为一种海洋资源, 其化学成分及营养元素应比普通动物软骨更为丰富。而目前人们对它的兴趣主要在它所含的硫酸软骨素方面^[1]。作者用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)测定了鲨鱼软骨粉中的微量元素, 并结合傅里叶红外光谱法(FT-IR)和旋转阳极 X 射线衍射法(XRD)确定了主要元素的存在形式, 为阐明鲨鱼软骨粉的药用和营养作用提供依据, 同时也为辨别其真伪提供参考指标。

材料与方 法

1. ICP-AES 法

美国 J. A. Atomocop Mark III, 1100 真空型, 63 通道电感耦合等离子体发射光谱仪。工作条件: 发生器输出功率 1.1kw, 氩气纯度 99.99%, 压力 157kPa, 冷却气 17.51/min, 工作气 0.61/min, 雾化气 0.31/min, 试液提升量 1.61/min, 观察高度 15mm, 积分时间 10sec。

各元素的标准采用光谱纯试剂加工工艺超纯 HCl 或 HNO₃ 配制成 1000μg/ml 的单标准贮备液, 使用时再根据需要分组制备混合工作溶液, 溶液的酸度保持在 7% 左右。

准确称取 0.2000g 样品于 25ml 烧杯中, 加 5ml 工艺超纯 HNO₃ 和 0.25ml 优级纯 HClO₄, 室温下浸泡 6h 后, 置远红外电热板上加热至白烟

冒尽, 用 7% HNO₃ 定容至 20ml, 按以上条件测定, 用干扰系数法^[2]校正元素间的相互影响。

2. FT-IR 法

美国 Nicolet170SX 型傅里叶红外光谱仪。应用常规方法测定, 样品经用光谱纯 KBr 压片, 扫描范围: 4000~400cm⁻¹。

3. XRD 法

日本 Rigaku D/Max-rA 型旋转阳极 X 射线衍射仪。工作条件: 铜靶, 电压 40kV, 电流 120mA, 步宽 0.02°, 预置时间 0.1sec, 入射狭缝 1°, 防反射狭缝 1°, 接受狭缝 0.6mm。

实验中所用试剂除特别注明外均为国产分析纯, 水为蒸馏-去离子-亚沸蒸馏水。

结果与讨论

1. 无机元素

经 ICP-AES 测定, 鲨鱼软骨粉中的宏量元素有 Ca, P, Na, Mg, K, Fe, Sr, 其中 Fe, Sr 等几种人体必需元素的含量较一般骨类食品高, 尤其是 Sr 高达 0.456~0.800mg/g, 在其它食品中更为少见。Sr 是亲骨性元素, 沉积在骨骼中, 能参与体内钙的代谢, 起到生骨、强骨的作用^[3]; Sr 还能在肠内与钠竞争, Sr 缺乏会使钠增高, 引发心血管疾病如高血压等^[4]。由此可以认为用鲨鱼软骨粉治疗心血管疾病的优势不仅在于其富含硫酸软骨素的一面, 高含量的 Sr 也许是一个不可小视的因素。鲨鱼软骨粉中的微量元素有 Mn, Zn, Ni 等, 这与鲨鱼所生活的海洋这个独特的环境有关。

* 通讯联系人

表1 鲨鱼软骨粉中无机元素的分析结果

		宏量元素含量 (mg/g)					
样品	Ca	P	Na	Mg	K	Fe	Sr
国产	102	49.7	19.2	1.88	1.70	0.624	0.456
进口	164	82.8	8.00	4.80	2.90	0.602	0.800

		微量元素含量 (μg/g)					
样品	Mn	Zn	Ba	Ni	Cr	Co	
国产	39.6	35.7	25.7	9.90	9.90	0.290	
进口	8.14	22.5	ND	2.20	ND	ND	

2. 主量元素的存在形式

通过 FT-IR 光谱 (图 1) 分析, 得知鲨鱼软骨粉中主要无机成分为 $Ca_3 (PO_4)_2$ ($560cm^{-1}$, $603cm^{-1}$)。XRD 衍射 (图 2) 分析结果则进一步

显示, 该无机成分的结构形式为 $1/2 [Ca (OH)_2 \cdot 3Ca_3 (PO_4)_2]$ (3.45 \AA , 3.15 \AA , 2.82 \AA , 2.78 \AA , 2.73 \AA)。Ca 与 P 的原子比 5/3, 重量比 2.15, 而表 1 两种样品中的 Ca、P 重量比分别为 2.05 和 1.98, 结果吻合。

图 2 国产品中 $1/2 [Ca (OH)_2 \cdot 3Ca_3 (PO_4)_2]$ 的衍射峰比进口样品多且尖锐, 是因为产品的晶粒较大, 进口品晶粒较细, 可能有部分形成了非晶, 这与产品的加工工艺有关。另外, 进口品较为纯净, 但微量元素也较少。因此如何既使产品符合食品或药品的卫生要求, 又能尽量多地保持有效成分和营养元素是天然产品研制加工过程中的重要课题。

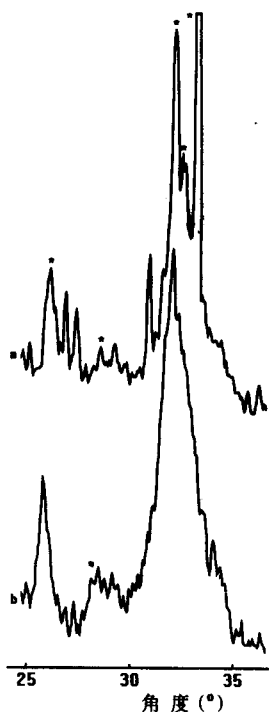


图1 鲨鱼软骨粉的红外光谱图
a. 国产品 b. 进口品
* $Ca_3 (PO_4)_2$ 特征峰



图2 鲨鱼软骨粉的 X-射线衍射图
a. 国产品 b. 进口品
* $1/2 [Ca (OH)_2 \cdot 3Ca_3 (PO_4)_2]$ 特征峰

参考文献

- 茅力, 吕志宏, 陈景衡, 魏国勤, 中华预防医学杂志, 1998, 32 (3): 183~184
- 田笠卿, 戴乐美, 沈良华, 第二届全国原子光谱分析学

- 术报告会论文集, 南京, 1987: E13~E14
- 李盛亮主编, 原子吸收光谱法, 上海: 上海科学技术出版社, 1989: 132~133
- 李相镐, 鞠翠香, 罗红, 微量元素与健康研究, 1997; 14 (1): 42, 50

(下转 32 页)

的了解,才能识别出谱峰的真伪,也才能较顺利地对这些变化的 COSY 谱进行分析,以获取想要的信息。

参考文献

1. R. R. Ernst, Vith International Conference on Magnetic Resonance in Biological System, Kandersteg, Switzerland (1974).
2. R. R. Ernst, *Chimia*, 29, 179 (1975).
3. L. Muller, a. Kumar and R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.*, 63, 5490 (1975).

4. W. P. Aue, E. Bartholdi and R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.*, 64, 2229 (1976).
5. R. R. Ernst, G. Bodenhausen and A. Wokaun, *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*, Clarendon Press, Oxford, 1987.
6. 康恢同, 有机化合物的光谱鉴定, 北京大学出版社, 1992.
7. K. Nagayama et al., *J. Magn. Reson.*, 31, 133 (1978).
8. 裘组文, 裴奉奎, 核磁共振波谱, 科学出版社, 1992.

Two-dimensional Nuclear Magnetic Resonant Spectroscopy (2DNMR) and Its Analyzing Method

1. Two-dimensional J-resolved Spectroscopy and Homonuclear Chemical Shift Correlated Spectroscopy

Li Ming Sun Pingchuan He Binglin

(The State Key Laboratory of Functional

Polymeric Materials for Adsorption and Separation Nankai University Tianjin 300071)

Abstract The basic principle and the classification of two-dimensional spectroscopy are briefly introduced, as well as some important concepts: chemical shift correlated spectroscopy (COSY), J-coupling resolved spectroscopy, diagonal peak, self-correlated peak, cross peak (off-diagonal peak). The analyzing method and application of J-coupling resolved spectroscopy and homonuclear COSY are also described.

Key word chemical shift correlated spectroscopy (COSY), J coupling separate spectroscopy, diagonal peak, self correlated peak, cross peak (off-diagonal peak)

(上接 21 页)

Analysis of Inorganic Component and Structure in Shark Cartilage

MaoLi¹ Chen Yijun² Zhu Yuping²

Zhu Wei² CaoMi² Chen Jingheng¹ DaiLemei²

(¹Department of Public Health, Nanjing Medical University, Nanjing 210029)

(²Center of Materials Analysis, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract Inorganic components and existence of shark cartilage were determined by ICP-AES, FT-ID and XRD respectively. It is found that the main mineral is $1/2 [Ca(OH)_2 \cdot 3Ca_3(PO_4)_2]$. The nutrient function of strontium which is rich in shark cartilage is also discussed.

Key words shark, cartilage, $1/2 [Ca(OH)_2 \cdot 3Ca_3(PO_4)_2]$, Sr