

麦饭石口服液中微量元素测定及其聚类分析

赖红伟, 曹宏梅, 朱志国 (吉林医药学院, 吉林吉林 132013)

摘要 [目的] 测定麦饭石口服液中微量元素含量及其之间的相互关系。[方法] 采用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)测定麦饭石口服液中微量元素含量,并通过聚类分析的方法研究各微量元素之间的相互关系。[结果] 麦饭石口服液中共含有9种微量元素,其中碘含量最多,其他依次为硅、磷、钼、硼、锶、钴、镍,它们含量相当,氟含量最少,锗在设定仪器条件下未检出。聚类谱系显示,这9种微量元素明显地分为5类。氟为I类,碘为II类,锶、磷为III类,硅为IV类,钴、镍、硼、钼为V类。[结论] 该研究为麦饭石的应用提供了一定的理论参考依据。

关键词 麦饭石;微量元素;聚类分析

中图分类号 S11+9 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2009)05-01872-02

Detection on Trace Element in Mifan Stone Oral Liquid and Its Cluster Analysis

LAI Hongwei et al (Jilin Medical College, Jilin, Jilin 132013)

Abstract [Objective] The aim was to detect the trace element content in the Mifan stone oral liquid and the correlation among them. [Method] The trace element content in the Mifan stone oral liquid were detected by the ICP-AES method and the correlation among the trace elements were studied by the cluster analysis. [Result] There were 9 kinds of trace elements in the Mifan stone oral liquid. Among them, the iodine content was the most, followed by silicon, phosphorus, molybdenum, boron, strontium, cobalt and nickel, and their content were equivalent. The fluorine content was the least and the germanium was not detected under the designed apparatus condition. The clustering pedigree showed that the 9 kinds of trace elements were divided into 5 species obviously. The fluorine belonged to class I, the iodine belonged to class II, the strontium and the phosphorus belonged to class III, the silicon belonged to class IV, and cobalt, nickel, boron and molybdenum belonged to class V. [Conclusion] The research provided a certain theoretical reference for the application of Mifan stone.

Key words Mifan stone; Trace elements; Cluster analysis

麦饭石(Mifan stone)是一种传统的矿物药,具有医疗保健和药用疗效。麦饭石中含有50多种元素,这些矿物质和元素在一定条件下都有相当的溶出量,堪称为一种无机源营养性矿物。目前,国际上对麦饭石研究较多的国家有日本、美国、韩国、中国等,研究领域涉及医疗^[1-3]、保健食品^[4]、日用化工^[5]、环保^[6]等方面。

聚类分析(Cluster Analysis)是研究如何根据观测到的数据或样品(或变量)进行分类的数学方法。利用聚类分析往往只需较小的工作量,就能获得更符合实际的结论。因此,聚类分析在科研领域中有着广泛的用途。

笔者采用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)对麦饭石口服液中微量元素含量进行了分析,并结合聚类分析的方法,通过SPSS13.0统计软件研究各微量元素之间的相互关系,为麦饭石的应用提供了一定的理论参考依据。

1 材料与方 法

1.1 材料 供试用麦饭石取自辽宁阜新。主要仪器有ICP-AES发射光谱仪(美国Leeman Labs),万能粉碎机(江阴市新友机械制造有限公司)。

1.2 方 法

1.2.1 麦饭石提取液的制备。首先,用万能粉碎机将麦饭石粉碎至一定粒度,依次用200目和250目筛网筛取粒度在60~80 μm的麦饭石微粒。称取10.00 g上述样品,以250 ml的二次蒸馏水浸泡,同时加热到85℃提取12 h,移取提取液表层清液50 ml,静置一段时间后备用。

1.2.2 麦饭石中稀有元素的测定。采用ICP-AES法测定上述麦饭石提取液中稀有元素含量。仪器测定参数为:功率1200 W;等离子气流量15.0 L/min;载气流量0.8 L/min;辅助气流量0.2 L/min;样品提升量1.5 L/min;垂直观测高度

15 mm。

2 结果与分析

由表1可看出,麦饭石口服液中共含有9种微量元素。其中碘含量最多,硅次之,其余依次为磷、钼、硼、锶、钴、镍,含量相当,氟含量最少,锗在设定仪器条件下未检出。

表1 麦饭石口服液中微量元素测定结果

Table 1 The determination results of trace elements in Mifan stone oral liquid

元素	含量($\bar{x} \pm s, n=5$)	元素	含量($\bar{x} \pm s, n=5$)
Element	Content	Element	Content
钴 Co	0.064 ± 0.025	硼 B	0.534 ± 0.205
锶 Sr	0.263 ± 0.026	碘 I	10.667 ± 1.528
钼 Mo	0.826 ± 0.299	硅 Si	2.291 ± 0.365
氟 F	0.004 ± 0.001	磷 P	1.619 ± 0.078
镍 Ni	0.063 ± 0.025	锗 Ge	-

2.1 聚类过程 设论域 $U = \{x_1, x_2, \dots, x_9\}$, x_1, x_2, \dots, x_9 分别代表麦饭石口服液中测定的9种微量元素(依次为钴、硼、锶、碘、钼、硅、氟、磷、镍),每种元素取7个指标:密度、熔点、沸点、熔化焓、汽化焓、热容、摩尔熵,即: $x_i = (x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{i7})$ ($i = 1, 2, \dots, 9$),其数值列于表2。

采用SPSS软件系统聚类法,对样品进行聚类分析。该方法中有9个样品参与分析,没有缺省值。距离测度方法采用计量变量中的欧氏距离,并将数据进行标准化分值,数值标准化区间为0~1,结果见表3。

表4是使用2组间的连接统计量进行聚类的详细过程(即其聚类各步的过程,其对应的系数和聚类信息)。由于有9个样品,因此需经过8步聚类。

表5是根据凝聚状态表画的一个水平的聚类图,表的上行表示聚类数,左侧是样品号,表的中间表示聚类的结果。

2.2 聚类结果分析 图1清晰地显示出各分类单位(即9种微量元素)之间亲缘关系的远近(横线越长,亲缘关系越

作者简介 赖红伟(1979-),男,辽宁阜新人,讲师,从事高分子化学、微量元素及电化学方面的研究。

收稿日期 2008-12-04

表2 麦饭石口服液中微量元素与聚类分析指标

Table 2 The trace element in Mifan stone oral liquid and the clustering analysis indices

微量元素	密度 g/cm ³	熔点 K	沸点 K	熔化焓 kJ/mol	汽化焓 kJ/mol	热容 J/(K·mol)	熵 J/(K·mol)
Trace elements	Density	Melting point	Boiling point	Melting enthalpy	Vaporization enthalpy	Heat capacity	Entropy
钴 Co	8.90	1 768.00	3 201.00	16.19	376.50	24.84	30.04
硼 B	2.34	2 300.00	4 275.00	50.20	489.70	11.09	5.86
锶 Sr	2.60	1 041.00	1 650.00	8.30	144.00	26.40	52.30
碘 I	4.92	386.70	458.40	7.82	20.75	54.44	116.14
钼 Mo	10.20	2 890.00	4 912.00	32.00	598.00	24.06	28.66
硅 Si	2.33	1 685.00	3 540.00	50.55	384.22	20.00	18.83
氟 F	1.70	53.48	84.95	0.26	3.27	31.30	202.78
磷 P	1.82	317.30	550.00	0.66	12.13	23.84	41.09
镍 Ni	8.90	1 726.00	3 187.00	17.47	370.40	26.07	29.87

表3 9种微量元素的欧氏距离矩阵

Table 3 Euclidean distance matrix of 9 kinds of trace elements

项目 Item	钴 Co	硼 B	锶 Sr	碘 I	钼 Mo	硅 Si	氟 F	磷 P	镍 Ni
钴 Co	0	0.017	0.088	0.399	0.037	0.077	1.200	0.124	0.011
硼 B	0.017	0	0.102	0.412	0.051	0.063	1.202	0.131	0.011
锶 Sr	0.088	0.102	0	0.320	0.062	0.159	1.199	0.099	0.098
碘 I	0.399	0.412	0.320	0	0.377	0.456	1.116	0.324	0.406
钼 Mo	0.037	0.051	0.062	0.376	0	0.113	1.212	0.128	0.048
硅 Si	0.077	0.063	0.159	0.456	0.113	0	1.185	0.155	0.066
氟 F	1.200	1.202	1.200	1.116	1.212	1.185	0	1.143	1.198
磷 P	0.124	0.131	0.099	0.324	0.128	0.155	1.143	0	0.126
镍 Ni	0.011	0.011	0.098	0.406	0.048	0.066	1.198	0.126	0

表4 聚类过程的描述

Table 4 The description of the clustering process

步骤 Steps	聚类复合 Clustering combination		系数 Coefficients	第一聚类出现阶段 Occurrence stage of the first clustering		下一步 Next step
	聚类1 Clustering 1	聚类2 Clustering 2		聚类1 Clustering 1	聚类2 Clustering 2	
1	1	9	0.011	0	0	2
2	1	2	0.014	1	0	3
3	1	5	0.045	2	0	4
4	1	6	0.080	3	0	6
5	3	8	0.099	0	0	6
6	1	3	0.117	4	5	7
7	1	4	0.385	6	0	8
8	1	7	1.182	7	0	0

表5 水平冰柱图

Table 5 The horizontal icicle

项目 Item	聚类数 Clustering number							
	1	2	3	4	5	6	7	8
钴 Co	X	X	X	X	X	X	X	X
硼 B	X	X	X	X	X	X	X	X
锶 Sr	X	X	X	X	X	X	X	X
碘 I	X	X	X	X	X	X	X	X
钼 Mo	X	X	X	X	X	X	X	X
硅 Si	X	X	X	X	X	X	X	X
氟 F	X	X	X	X	X	X	X	X
磷 P	X	X	X	X	X	X	X	X
镍 Ni	X	X	X	X	X	X	X	X

远)。聚类谱系显示,钴、硼、锶、碘、钼、硅、氟、磷、镍明显地分为5类。I类:氟; 类:碘; 类:锶、磷; 类:硅; 类:钴、镍、硼、钼。微量元素与人体健康的关系是紧密相连的。氟作为人体必需的微量元素,具有生物钙化的作用,主要是增强骨与牙齿的结构稳定性,保护骨与牙齿的健康^[7]。碘是人体必

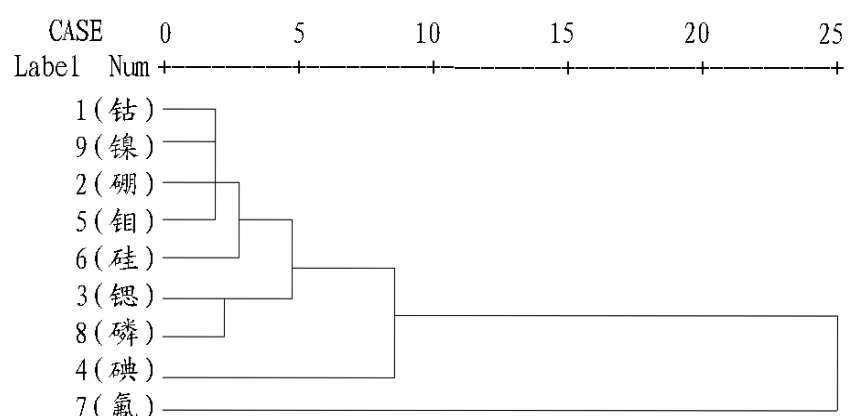


图1 麦饭石口服液中微量元素聚类谱系

Fig.1 The clustering pedigree of trace elements in Mifan stone oral liquid

需的微量元素,是甲状腺素组成中必不可少的成分。它不仅能调节机体内许多物质的代谢,而且对机体的生长发育也有重要影响。动物试验表明,硅与骨骼成长及结构有关,摄入不足,可使骨骼含硅量减少。此外,硅可降低心血管疾病的发生率,其化合物也具有有良好的抗癌活性。钼是生物体内最重要的活性金属元素之一,它是人体多种酶的重要成分,对心血管有很好的保护作用^[8]。钴以维生素B₁₂的形式发挥生理作用,参与核酸、胆碱、蛋氨酸的合成以及脂肪与糖代谢^[9]。镍是一些酶的组成成分,同时能促使红细胞再生,并在维持生物大分子结构稳定性、膜稳定性和细胞超微结构方面有重要作用^[10]。硼影响生命过程中许多物质的代谢过程,如钙、铜、镁、氮、葡萄糖、甘油三酯、活性氧和雌激素等,并因

甘露聚糖结合凝集素(Mannan binding lectin, MBL) 又称甘露聚糖结合蛋白(Mannan binding protein, MBP), 是近年来新发现的一种非特异免疫的关键分子之一, 为一种血清 C 型凝集素, 具有胶原样结构, 能选择性识别甘露聚糖, 在机体的免疫防御和监视方面发挥了重要作用。MBL 通过激活补体、调理吞噬作用达到清除病原体的作用, 在初级免疫防御反应中起着重要作用。研究表明, 血浆 MBL 水平低下或缺失可引起机体调理吞噬功能低下, 从而导致各种病原体的反复感染, 并且与多种疾病的发生相关。国外资料显示, MBL 基因缺陷致血清 MBL 低下, 发生率在普通人群中高达 5% ~ 7%, 但不同种族、地域、年龄段血清中 MBL 水平波动范围大。从白念珠菌中分离得到了有一定免疫调节活性的甘露聚糖。巨噬细胞递呈的 MBL 能与甘露聚糖结合, 并通过一种非自身识别机制激活宿主免疫系统。甘露聚糖包裹感染性抗原并介导了内吞和吞噬作用, 甘露聚糖受体识别多糖里的一个重复单位, 这种识别导致了细胞信号转导、细胞因子产生和补体的激活。研究表明, 白念珠菌甘露聚糖在皮下注射给药后对宿主的免疫抑制作用与用药后迟发型超敏反应被抑制有关。IL-4 是介导甘露聚糖特异性诱导免疫下调的关键性细胞因子。另外也有研究表明, IL-12p40、IL-10 和 IFN- γ 对 CD⁺ T 细胞(下调效应细胞)的产生也有一定作用。通过探讨 MBL 在外阴阴道念珠菌病(VVC)和复发性外阴阴道念珠菌病(RVVC)发病过程中的免疫机制^[9], 提示 MBL 参与了局部免疫反应, 其在免疫防御中发挥了重要作用, 而阴道局部 MBL-mRNA 的低表达可能和 RVVC 反复发作不易治疗有关, 因此有必要对 MBL 水平低下者进行 MBL 临床治疗的研究。

3 展望

随着对凝集素的糖结合专一性和其三维结构的进一步了解, 将来有可能用基因工程生产出特意识别糖缀合物的凝集素, 并使得不同凝集素的广泛表达来产生更多的新功能。近年来, 天然免疫系统的“分子模式识别作用(Molecule pattern recognition)”成为免疫学研究的一个热点, MBL 是分泌型模式识别受体(Pattern recognition receptor, PRR)中的重要分子, 在天然免疫中发挥重要作用, 有望为进一步探讨人类天然免疫功能状态, 从抗感染免疫的角度为 MBL 在人类的感染预防和治疗中的应用奠定基础。针对选凝素 CRD 内相同或重迭表位的交叉反应性单克隆抗体可以阻断选凝素的功能, 提示类似的(特别是人源化的)抗体具有潜在的应用价值, 可能为治疗急、慢性炎症性疾病提供广谱而有效的制剂。凝集素不

但能够用于寡糖或糖复合物的分离纯化, 还可用于糖链结构的分析, 因此近年来被广泛用于分析各种肿瘤细胞表面糖链结构, 以及肿瘤进展、迁移及预后等方面的研究, 对于肿瘤的预防与治疗具有重要的作用。

参考文献

- [1] AJIT VARKI, RICHARD CUMMINGS, JEFFREY ESKO, et al. Essentials of glycolidology[M]. New York: Cold Spring Harbor Laboratory Press, 1999.
- [2] PRAJIMA N M, VICTOR H, YUCHIRO H, et al. Inhibition of human cancer cell growth and metastasis in nude mice by oral intake of modified citruspectin[J]. Journal of the National Cancer Institute, 2002, 94(24): 1854 - 1862.
- [3] NANGIA MAKKER P, BACCARIN S, RAZ A. Carbohydrate recognition and angiogenesis[J]. Cancer Metastasis Rev, 2000, 19: 51 - 57.
- [4] SHARON N, LIS H. History of lectins: From hemagglutinins to biological recognition molecules[J]. Glycobiology, 2004, 14: 53 - 62.
- [5] TIAN B, LI Y, JI X N, et al. Basement membrane proteins play an active role in the invasive process of human hepatocellular carcinoma cells with high metastasis potential[J]. Cancer Res Clin Oncol, 2005, 131(2): 80 - 86.
- [6] NGUYENT H. Mechanisms of metastasis[J]. Clin Dermatol, 2004, 22(3): 209 - 216.
- [7] HSU C C, LINT W, CHANG W W, et al. Soy asaprin modified invasive behavior of cancer by changing cell surface sialic acids[J]. Gynecol Oncol, 2005, 96(2): 415 - 422.
- [8] TAKANO Y, TERANISHI Y, TERASHIMAS S, et al. Lymph node metastasis related carbohydrate epitopes of gastric cancer with submucosal invasion[J]. Surg Today, 2000, 30(12): 1073 - 1082.
- [9] NANGIA MAKKER P, BACCARIN S, RAZ A. Carbohydrate recognition and angiogenesis[J]. Cancer Metastasis Rev, 2000, 19(1/2): 51 - 57.
- [10] OKADA K, SHIMURA T, SUEHIRO T, et al. Reduced galectin expression is an indicator of unfavorable prognosis in gastric cancer[J]. Anticancer Res, 2006, 26(2): 1369 - 1376.
- [11] KE J J, SHAO Q S, HONG Z Q. Expression of Eslectin, integrin beta and immunoglobulin super family member in human gastric carcinoma cells and its diagnostic significance[J]. World J Gastroenterol, 2006, 12(22): 3609 - 3611.
- [12] ZHAO Y, LI J, WANG J, et al. Role of cell surface digosacchrides of mouse mammary tumor cell lines in cancer metastasis[J]. Indian J Biochem Biophys, 2007, 44(3): 145 - 151.
- [13] KAWAGUCHI T, TAKAZAWA H, IMI S, et al. Expression of vicia villosa agglutinin (VVA)-binding glycoprotein in primary breast cancer cells in relation to lymphatic metastasis: is a typical MUC1 bearing antigen a receptor of VVA? [J]. Breast Cancer Res Treat, 2006, 98(1): 31 - 43.
- [14] VALENTINER U, HALL D M, BROOKS S A, et al. HPA binding and metastasis formation of human breast cancer cell lines transplanted into severe combined immunodeficient (scid) mice[J]. Cancer Lett, 2005, 219(2): 233 - 242.
- [15] SZOKET T, KAYSER K, BAUMHAKEL J D, et al. Prognostic significance of endogenous adhesion/ growth regulatory lectins in lung cancer[J]. Oncology, 2005, 69(2): 167 - 174.
- [16] DAI Z, LIUYU K, CU J F, et al. Identification and analysis of altered alpha1.6 fucosylated glycoproteins associated with hepatocellular carcinoma metastasis[J]. Proteomics, 2006, 6(21): 5857 - 5867.
- [17] CARR BI, KANKE F, WISE M, et al. Clinical evaluation of lens culinais agglutinin reactive alpha fetoprotein and des-gamma carboxy prothrombin in histologically proven hepatocellular carcinoma in the United States[J]. Dig Dis Scis, 2007, 52(3): 776 - 782.
- [18] THES A, BERLINA, BRUNNER G, et al. Glycoconjugate profiling of primary melanoma and its sentinel node and distant metastases: implications for diagnosis and pathophysiology of metastases[J]. Cancer Lett, 2007, 248(1): 68 - 80.
- [19] 彭丹红, 任慕兰. 外阴阴道假丝酵母菌病患者阴道局部甘露聚糖结合凝集素 mRNA 水平的测定[J]. 东南大学学报: 医学版, 2008, 27(2): 109 - 112.
- [20] 侯慧英, 张桂兰, 应康. 中华麦饭石对小鼠免疫功能的影响[J]. 中国实验临床免疫杂志, 1991, 3(5): 39 - 40.
- [21] 李莲姬, 韩春姬. 麦饭石浸出液抗突变作用研究[J]. 微量元素与健康研究, 2001, 18(1): 15 - 17.
- [22] 魏决. 紫苏叶麦饭石功能饮料的研制[J]. 广东食品工业科技, 2002, 18(2): 35 - 36.
- [23] 王尉和, 刘开平, 张瑞. 麦饭石在土耳其蓝釉中的应用[J]. 应用化工, 2007, 36(10): 1033 - 1034.
- [24] 韩周祥, 魏剑英, 赵玛, 等. 麦饭石对 NO_x 的吸附[J]. 化工环保, 2007, 27(3): 218 - 221.
- [25] 别同玉, 许加生. 氟与人体健康[J]. 微量元素与健康研究, 2007, 24(1): 65 - 66.
- [26] 吴茂江. 钼与人体健康[J]. 微量元素与健康研究, 2006, 23(5): 66 - 67.
- [27] 李青仁, 苏斌, 李胜钊. 微量元素钴、镍与人体健康[J]. 广东微量元素科学, 2008, 15(1): 66 - 70.
- [28] 张晓玲, 刘剑, 黄弘, 等. 钴离子与人体健康和微生物的关系[J]. 国际口腔医学杂志, 2008, 35(1): 29 - 31.

(上接第1873页)

此影响血、脑、肾和骨骼系统的成分和功能。

3 结论

有关微量元素与人类疾病之间的关系已引起人们的广泛关注, 现已成为医药学工作者探索的重要课题。麦饭石口服液中含有 9 种微量元素, 在保健、疾病治疗中, 可能发挥着重要作用, 有待于进一步研究。该研究为实际应用微量元素提供了聚类分析客观依据。

参考文献

- [1] 侯慧英, 张桂兰, 应康. 中华麦饭石对小鼠生长发育的影响[J]. 包头医学院学报, 1998, 14(2): 11 - 13.