

药用植物中铅的形态和分布研究

刘 军¹, 李先恩², 王 涛^{1*}, 沈忠耀¹

(1. 清华大学化工系, 北京 100084, E-mail: jun-liu@263.net; 2. 中国医学科学院药用植物研究所, 北京 100094)

摘 要:以麦冬、北沙参和地黄为对象,用分级离心和逐级浸取方法研究了铅在根、叶的分布及在药用部分的形态。结果表明,根部超过 90% 及叶部大于 80% 的铅位于细胞壁上;药用部分中 65% 以上是活性较低的醋酸和盐酸提取态。实验结果是铅特性及铅在植物体内迁移的表现。

关键词:铅; 形态; 分布

中图分类号:X835 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-0267(2002)02-

Chemical Form and Distribution of Lead in Medical Plants

LIU Jun¹, LI Xian-en², WANG Tao¹, SHEN Zhong-yao¹

(1. Department of Chemical Engineering of Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China E-mail: jun-liu@263.net; 2. Institute of Medicinal Plant Development of Chinese Academy of Medical Sciences, Beijing 100094, P. R. China)

Abstract: The present article reports distribution of lead in roots and leaves of *Liriope spicata* Lour., *Glehnia littoralis* F. Schmidt ex Miq. and *Rehmannia glutinosa* (Gaertn.) Libosch. F. Hueichingensis (Chao et Schih) Hsiao using graded centrifugation, and the chemical form of lead in the medical parts using sequential extraction. It is shown that more than 90% lead in roots and more than 80% in leaves located in cell wall, and over 65% lead in the medical parts can be extracted by acetic acid and HCl. The results revealed character of lead and its transferring in the plants.

Keywords: lead; chemical form; distribution

铅是自然界最常见的重金属元素,大气、水和土壤中都有铅。土壤中铅的天然来源是风化岩石中的矿物。多年来,随着采矿、金属冶炼、污泥使用、污水灌溉以及含铅汽油的使用,使铅成为土壤污染的主要元素之一^[1]。进入土壤中的铅随着植物对矿物元素的吸收和其它生理过程进入植物体,并可以迁移到可食部分而进入食物链,最终危害人体。

我国传统的中药以植物为主,收入的药用植物超过万种,而且 60% 以上是以植物的根部入药的。研究表明,植物从根吸收的铅大部分滞留于根部^[2],铅等重金属的污染已经对中药的出口和使用构成威胁。目前,正在研究的去除方法主要有溶剂萃取、超临界流体萃取等,但每种方法只对于重金属的某些形态最有效,适用范围有限,为了去除中药中的重金属如铅,就有必要对铅在植物中的形态和分布进行研究。过去,对铅污染的研究都是以蔬菜和农作物为对象,关于药用植物,尤其是其药用部分铅污染研究还未见报道。

收稿日期: 2001-05-07; 修订日期:2001-08-14
作者简介: 刘 军(1973—),男,内蒙古人,清华大学在读博士,主要从事化工领域的研究
* 通讯联系人。

本文以麦冬、北沙参和地黄为对象,对铅的形态和分布进行了研究。

1 实验

1.1 材料准备

取麦冬、地黄和北沙参植株,先用自来水洗净根表面泥土,再用去离子水反复洗涤,擦干后浸入 1.00g Pb·L⁻¹ 的硝酸铅溶液中。48 h 后取出,用 0.01 mol·L⁻¹ 的 EDTA 溶液洗去表面吸附的铅,然后用去离子水冲洗,擦干后使用或放入 -20℃ 冰箱中保存。

1.2 分布研究^[3,4]

参考国内外文献后,确定的方法如下:称取 10 g 植物样品,剪碎后加入 pH7.0、0.1 mol·L⁻¹ 的 100 mL HCl-Tris 缓冲液中,在高速分散机上进行匀浆。匀浆后所得的悬浮物分别以 200 g×10 min、600 g×10 min 和 10 000 g×30 min(*g* 为主力加速度)分级离心,依次得到沉淀 A(细胞壁和未破坏的残渣),沉淀 B(细胞核),沉淀 C(线粒体和叶绿体等),上清液 D(可溶性成分)。流程见图 1。

1.3 形态研究^[5-8]

称取 10 g 新鲜样品, 剪碎后加入 50 mL 的提取剂, 放入 35 ℃ 的恒温培养箱振荡. 15 h 后换用等量的新鲜提取剂提取, 以后每隔 3 h 换一次, 再进行两次. 合并 4 次的提取液, 浓缩后分析. 流程见图 2. 按极性的升高依次使用下列提取剂进行浸提:

- (1) 80% 乙醇, 提取以硝酸铅、氯化铅为主的无机物及氨基酸铅等;
- (2) 去离子水, 提取水溶性有机酸铅, 磷酸二氢铅 ($\text{Pb}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) 等;
- (3) $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯化钠溶液, 提取果胶酸铅、与蛋白质呈结合态或吸着态的铅等;
- (4) 2% 醋酸, 提取磷酸氢铅 (PbHPO_4)、磷酸铅 ($\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$) 等难溶于水的磷酸盐;
- (5) $0.6\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸, 提取草酸铅等.

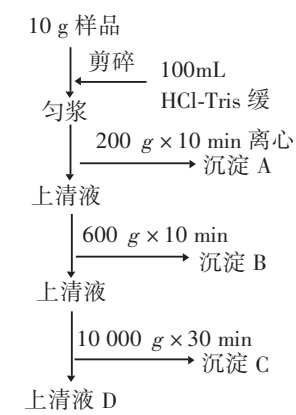


图 1 分级离心流程
Figure1 Flow diagram of graded centrifugation

1.4 铅含量分析

将适量的样品放入微波消解罐, 加入强酸后将消解罐放入微波消解器中. 按设定的程序由计算机控制进行自动消解. 所得的消化液定容后进行原子吸收分光光度分析.

2 结果及分析

2.1 分布规律

分布是指重金属在植物中各部分的含量和所占比例, 共有三个层次: 器官级——根、茎和叶等; 组织级——表皮、皮层和中柱等; 细胞级——细胞壁、细胞核和细胞液等. 本文主要研究的是器官级和细胞级.

结果见表 1. 含量指每克鲜重中所含的微克铅. 从结果看, 铅主要分布在植物的根部, 但是不同植物的分布还是有一定差异的. 麦冬为 $1\,625\text{ }\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 、北沙参是 $4\,101\text{ }\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 而地黄是 $710\text{ }\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 顺序为北沙参 > 麦冬 > 地黄. 叶部的铅是由根部吸收后, 向上迁移得到的, 其浓度越高或叶与根的铅含量之比越大, 表明铅在这种植物中的迁移能力越强. 从叶/根的比例看, 须根的麦冬为 1: 3. 32, 储藏根的北沙参为 1: 222, 拥有块根的地黄为 1: 12. 8, 比例顺序为麦冬 > 地黄 > 北沙参. 不同植物的生理结构决定了铅的迁移能力.

从细胞级看, 处于细胞壁和残渣状态的比例很高, 均大于 80%. 在麦冬根部铅位于细胞壁和残渣的比例为 91. 16%, 其余分布顺序是可溶性成分 > 细胞核 > 线粒体和核蛋白; 北沙参根部细胞壁和残渣的比例是 95. 63%, 其余分布顺序是可溶性成分 > 线粒体和核蛋白 > 细胞核; 地黄细胞壁和残渣比例是 92. 97%, 其余分布顺序是细胞核 > 可溶性成分 > 线粒体和核蛋白. 在麦冬的叶部细胞壁和残渣的比例是 83. 5%, 其余分布顺序是线粒体和核蛋白 > 可溶性成分 > 细胞核; 北沙参的叶部细胞壁和残渣的比例为 90. 18%, 其余分布顺序是线粒体和核蛋白 > 细胞核 > 可溶性成分; 地黄叶部细胞壁和残渣的比例为 90. 44%, 其余分布顺序可溶性成分 > 细胞核 > 线粒体和核蛋白. 相对来说, 根部的胞外比例高于叶, 麦冬尤其明显.

铅的分布规律主要与铅的特性及铅在植物体内的迁移有关. 铅一般是从植物体外先通过细胞壁, 再穿过细胞膜进入原生质体. 细胞壁由纤维素作为骨架, 包埋在果胶和半纤维素为衬质的许多次生组织木

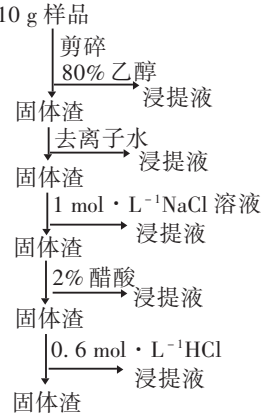


图 2 逐级浸取流程
Figure 2 Flow diagram of sequential extraction

表 1 铅在植物中的分布

Table 1 The distribution of lead in the plants

植物	部位	细胞壁和残渣		细胞核		线粒体和核蛋白		可溶性成分		总含量
		$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	%	$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	%	$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	%	$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	%	
麦冬	根	1 481	91. 16	45. 75	2. 82	21. 78	1. 34	77. 0	4. 74	1 625
	叶	417	83. 5	11. 81	2. 36	53. 06	10. 62	17. 52	3. 51	489. 4
北沙参	根	3 922	95. 63	46. 26	1. 13	60. 00	1. 46	72. 98	1. 78	4 101
	叶	16. 62	90. 18	0. 685	3. 72	0. 860	4. 67	0. 264	1. 43	18. 43
地黄	根	660	92. 97	27. 66	3. 90	8. 84	1. 25	13. 40	1. 89	709. 9
	叶	50. 2	90. 44	1. 70	3. 12	1. 62	2. 92	1. 95	3. 52	55. 47

质中。果胶是由 D-半乳糖醛酸、L-阿拉伯糖、D-半乳糖和鼠李糖多聚物组成的。果胶分子中的 D-半乳糖醛酸残余的羧基在正常状态下是游离的,使细胞壁带负电荷,从而具有巨大的阳离子结合能力。正常情况下,果胶分子结合很多钙,作为植物的钙储备^[9-11]。铅离子的半径与钙相似,因此,可以被细胞壁大量结合。在这样的重金属胁迫下,有些植物会分泌出有机酸,在胞外沉淀铅并附着在细胞壁上。同时,由于细胞膜的保护作用,只有少量的铅才能进入细胞内部。

从 3 种植物的根的形态来看,麦冬是须根,地黄的根长有药用的块根,而北沙参的是贮藏根的形式。根的不同形态可以部分的解释上面的结果。须根与溶液的接触面积大,铅横向迁移的距离短,较易进入植物的中柱而向地上部分运输。这里需要指出的是进入胞内的铅对植物的生理构成较大的危险,铅有相当大的比例结合在细胞进行重要生理活动的区域和成分,如细胞核和线粒体以及核蛋白。同时,进入细胞内部的铅(可溶性成分)还可以迁移到其它细胞。

2.2 形态特点

化学形态指的是元素的化学价态、元素的结合状态、元素所在化合物或化合物与基质的结合状态。化学形态直接关系到元素的活性、毒性、迁移能力、与基质分离的难易。植物体内重金属的化学形态分析一般采用类似于土壤中重金属形态分组的逐级提取法,即以不同的溶剂按一定顺序依次进行浸取,而特定的溶剂会溶解前一个溶剂所不能溶解的一定形态的重金属,并将不能溶解的形态留给下一个溶剂,由此完成分组。分组的方法较多。因为研究的是植物的药用部分,本文采用的是与浸取中药中有效成分的方法相近的方案。

图 3 所示的是三种植物药用部分的形态结果。具体顺序是,麦冬和北沙参:盐酸> 醋酸> 氯化钠> 乙醇> 水;地黄:盐酸> 醋酸> 乙醇> 氯化钠> 水。3 种植物药用部分的铅以活性较低的醋酸和盐酸提取态为主,其中麦冬的两者之和占 77.2%,盐酸提取态占

40%,北沙参则为 84.4% 及 60.7%,地黄则为 80% 及 40.6%。醇提、水提和盐提的比例较小,三者之和不足 25%,又以醇提和盐提居多。同时,由图 3 可知残渣中残留的铅所占比例极小,说明本文所采用的提取方案可以较好地完成铅存在的形态分组。

形态本身说明了铅在植物体内与各种基团的结合情况。随提取溶剂极性的增强,所浸取出的铅活性(即迁移能力)是不断降低的,与植物基质的结合程度也越来越紧密。结果说明由植物根部吸收的铅,大部分被根细胞以较牢固的方式所固定,具有较高活性、能向地上部分迁移的铅的比例较小。这与从蔬菜和农作物所获得的结果是一致的^[12]。

生物体是一个有机的整体,形态和分布是不可分的。从本文的研究来看,铅在植物的根部可以被植物大量吸附,不过活性(或者说迁移能力)有较大的差别。若活性低的比例小,其迁移能力就差,地上部分的含铅量就低,如北沙参。相反,麦冬的根部含量并非最高,而活性高的比例大,其叶部的含量很大。因此,根部的形态决定了叶部的含量,而叶部的含量又反映了根部的形态分布。

3 讨论

生物体是一个有机的整体,一定的元素必然以一定化学形态存在于特定的部位,因此,形态与分布是密不可分的,它们是同一问题的两个方面,鉴于同时研究这二者的复杂性,总是将它们分开进行。实验所得的铅的形态和分布规律主要与铅的特性和铅在植物体内的迁移过程有关。铅离子带正电,在带负电的细胞壁、维管的壁等处会大量沉积;蛋白质、多肽和有机酸也会络合铅;铅还可以与无机离子形成沉淀。铅的形态和分布的结果是与这些基团化学反应的综合结果。按照软硬酸碱理论,铅属于中间酸,但更偏向与软碱(如巯基等)结合,一般的细胞壁、细胞器上的大分子富含这些基团,同时,这些分子可以提供多个结合位点,形成螯合物,与铅的结合更加牢固。细胞的磷酸根、焦磷酸根和柠檬酸根等无机、小分子有机离子也会与铅形成沉淀,从而使铅被固定。这就使植物体内所含铅的去除变得十分困难。从另一个方面来说,正是由于铅可以与胞内大分子物质结合,必然严重影响正常的生理代谢,因此,应该尽量减少铅在植物栽培过程中的污染。

在 3 种植物的药用部分中,大部分铅是以活性低的状态存在于细胞壁上,活性较高的可醇提、水提和

图 3 药用部分铅的形态

Figure3 The chemical form of lead in the parts for medicine

盐提(可交换态)的所占比例较小。由以上结果,就避免药用植物的铅污染问题提出以下建议。首先,尽量避免在污染的土地上种植,对根部入药的植物尤其如此;其次,对有植物根部成分的中药应该采用改变中药剂型的方法提高用药安全性,即在不影响疗效的前提下,用醇提或水提组分代替原生药材。

参考文献:

- [1] 陈怀满,等. 土壤-植物系统中的重金属污染[M]. 北京:科学出版社,1996.
- [2] 王焕校. 污染生态学基础[M]. 昆明:云南大学出版社,1990.

- [3] 杨居荣,鲍子平,张素芹. 中国环境科学,1993,**13**(4): 263.
- [4] Nishizono H, Ichikawa H, Suzuki S, et al. *Plant and Soil*, 1987, 101: 15.
- [5] 许嘉琳,鲍子平,杨居荣,刘 虹,宋文昌. 应用生态学报,1991,**2**(3): 244.
- [6] Brooks R R, Shaw S, Asensi Marfil A. *Physiol Plant*, 1981, 51: 167.
- [7] 李书鼎. 环境科学学报,1993,**13**(2): 157.
- [8] Beauford W, Barber J, et al. *Physiol Plant*, 1977, 39: 261.
- [9] 鲍林 D J F(英). 邱泽生,张大宏译. 植物根系的离子吸收[M]. 北京:科学出版社,1981.
- [10] 马斯纳 H(德). 曹一平,陆景陵,等译. 高等植物的矿质营养[M]. 北京:北京农业大学出版社,1991.
- [11] 李扬汉. 植物学[M]. 北京:高等教育出版社,1980.