

应用能量色散 X 荧光衍射仪分析海绵元素组成

李 斌, 靳 艳, 赵权宇, 孙黎明, 虞星炬, 金美芳, 张 卫

(中国科学院 大连化学物理研究所 海洋生物产品工程组, 辽宁 大连 116023)

摘要: 通过能量色散 X 荧光衍射仪 (EDXRF) 对 3 种南海潮间带海绵: 细薄星芒海绵 *Stelletta tenui* (Lindgren)、澳大利亚厚皮海绵 *Craniella australiensis* (Carter) 和多皱软海绵 *Halichondria hugosa* (Ridley & Dendy) 的元素组成和含量进行了研究, 并与两种黄海潮间带海绵进行了比较。结果表明, 海绵体内的元素组成受种属差异的影响较大, 溴元素的含量可能与一定的活性物质产生相关。另外, 不同海绵具有骨针形态的多样性, 为深入研究内部合成机制提供了材料。

关键词: 海绵; 元素组成; 能量色散 X 荧光衍射

中图分类号: P734.4

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2008)08-0044-04

海绵是最低等的无脊椎动物, 因其独特的生活环境、摄食方式以及与微生物的共生关系等, 产生了众多的活性代谢产物。目前已经从海绵中分离得到众多抗菌、抗肿瘤、抗 HIV 等活性的天然产物, 海绵作为最大的海洋活性物质来源而成为研究热点^[1]。

研究表明, 由于海绵体内酶的催化作用, 某些活性物质的产生同体内的元素组成与含量密切相关, 如溴元素的含量和某些活性物质密切相关^[2-3]。海绵作为监控污染的指示剂也引起研究者的广泛兴趣。Hansen 等^[4]发现面包软海绵 (*Halichondria panicea* Palls) 可以富集铜、锌、镉等离子。在污染海域中生活的寄居蟹皮海绵 (*Suberites domuncula*) 体内富集的镉离子是未污染海域的 15~24 倍^[5], 但锌离子几乎不变。

无论是作为产生活性物质的药源生物, 还是监控污染的指示剂, 海绵元素组成和含量均起着重要的作用。但是对海绵元素进行系统分析的研究较少, Araujo 等^[3]分析并比较了 19 种东大西洋寻常海绵的元素组成, 对其中的多种元素进行了关联, 研究发现海绵中某些常见元素如硅等, 可能与多种元素含量相关, 其中包括众多活性物质中含有的溴元素。中国海绵元素分析工作开展较少, 仅赵权宇等^[6]对黄海的两种海绵进行了元素分析, 而南海的海绵还没有相关的报道。作者主要针对 3 种南海潮间带海绵的无机元素进行研究, 并同黄海潮间带海绵进行

了比较。

1 材料和方法

1.1 材料及采集

南海海绵: 细薄星芒海绵 *Stelletta tenui* (Lindgren)、澳大利亚厚皮海绵 *Craniella australiensis* (Carter) 和多皱软海绵 *Halichondria hugosa* (Ridley & Dendy) 由中国科学院海洋研究所李锦和研究员鉴定。各种海绵的采集地及外形特征见表 1。

3 种南海海绵均于 2003 年 5 月采自于海南省三亚海域潮间带, 采集后用水清洗除去表面的污泥, 放入 -70 °C 冰箱中冻存待用。

2 种黄海海绵均于 2001 年 8 月采自于黄海大连海域潮间带, 处理方法同上。

1.2 无机元素的测定方法

取冷冻干燥的海绵 3~4 g 研磨压片后, 用能量色散 X 荧光衍射仪 EDXRF (Magix601, Phillips) 测定其中的无机元素, 采用无标定量法, 软件为 IQ⁺。

收稿日期: 2005-10-31; 修回日期: 2005-12-15

基金项目: 国家 863 计划项目 (2003AA620404); 中国科学院百人计划项目和大连化学物理研究所知识创新工程项目

作者简介: 李斌 (1978), 女, 硕士研究生, 研究方向: 海绵天然产物, 张卫, 通讯作者, E-mail: weizhang@dicp.ac.cn

表 1 3 种南海海绵及 2 种黄海海绵的基本情况

Tab. 1 Basic information of three sponges from the South Sea and two from the Yellow Sea

海绵名称	采集地	分类学地位	外形特征
多皱软海绵 <i>Halichondria hugosa</i> (Ridley & Dendy)	海南三亚海域	Demospongiae 寻常海绵纲 Halichondrida 软海绵目 Halichondriida 软海绵科	灰白色, 质地较硬, 出水孔大
细薄星芒海绵 <i>Stelletta tenui</i> (Lindgren)	海南三亚海域	Demospongiae 寻常海绵纲 Astrophorida 星骨海绵目 Stellettidae 星芒海绵科	紫色, 质地较硬, 出水孔小
澳大利亚厚皮海绵 <i>Craniella australiensis</i> (Carter)	海南三亚海域	Demospongiae 寻常海绵纲 Spirophorida 旋骨海绵目 Tetillidae 茄海绵科	外部包被深绿色的外皮, 内部为黄色, 出水孔小, 体内有紧密排列的骨针
繁茂膜海绵 ^[6] <i>Hymeniacidon perleve</i>	黄海大连海域	Demospongiae 寻常海绵纲 Halichondrida 软海绵目 Hymeniacidonidae 膜海绵科	黄色, 多孔, 质地较软
肾指海绵 ^[6] <i>Reniochalina</i> sp.	黄海大连海域	Demospongiae 寻常海绵纲 Halichondrida 软海绵目 Axinellidae 小轴海绵科	深橙色, 质地较硬, 表面有黏液

2 结果与讨论

文中采用的是无标定量法, 虽然提供的是半定量数据, 但是仪器可以检测到质量比为 10×10^6 以上的所有元素, 可以作为定性研究的依据。海绵中元素及种类数目见表 2, 无机元素含量见表 3。5 种海绵都含有 Na, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Fe, Cl 等基本元素, 其中干质量中无机元素所占的比例, 多皱软海绵高于其他 4 种海绵, 在 5 种海绵中 Si 是含量最高的无机元素。

表 2 5 种海绵中的无机元素

Tab. 2 Detected inorganic elements of five kinds of sponges

检测项目	元 素				
	A	B	C	D	E
总灰分占海绵干质量的比(%)	66.7	58.2	74.3	52.3	67.2
无机元素总数	13	20	14	13	11
金属元素总数	7	14	9	7	6
重金属元素总数	2	8	3	2	1
SiO ₂ 占海绵干质量的比(%)	24.55	35.24	44.46	18.06	46.23

注: A. 肾指海绵, B. 繁茂膜海绵, C. 多皱软海绵, D. 细薄星芒海绵, E. 澳大利亚厚皮海绵

表 3 5 种海绵无机元素及组成

Tab. 3 Inorganic elements composition of five sponges

元素	质量分数(%)				
	多皱软海绵	细薄星芒海绵	澳大利亚厚皮海绵	肾指海绵	繁茂膜海绵
Si	20.76	8.44	21.59	11.47	16.47
Cl	5.21	14.36	6.88	14.64	3.32
Ca	3.62	1.51	1.01	3.07	2.37
Na	3.12	4.68	3.67	6.64	1.20
S	2.23	2.27	1.42	2.99	1.69
Al	2.07	0.09	0.49	0.29	0.98
K	1.55	1.31	0.75	1.67	1.96
Mg	0.94	1.14	0.62	0.96	0.40
Fe	0.92	0.09	0.19	0.28	1.54
P	0.36	0.80	0.44	0.73	0.98
Mn	0	0	0	0	0.03
Ti	0.11	0	0	0	0.15
Sr	0.08	0.02	0	0.02	0.02
Br	0.04	0.12	0.04	0.50	0.10
Zr	0.01	0	0	0	0.01
I	0	0.04	0	0.04	0.02
Ni	0	0	0	0	0.02
Cu	0	0	0	0	0.03
Zn	0	0	0	0	0.50
Ba	0	0	0	0	0.02

2.1 主要的无机元素——硅

海绵是低等的多细胞动物, 支撑海绵的骨骼结构主要由骨针构成, 寻常海绵纲的海绵主要为硅质骨针。图 1 是采自同一海域的两种海绵的形状、骨骼结构、骨针形状的比较。澳大利亚厚皮海绵和多皱软海绵的硅含量相近, 二氧化硅的形式约占干质量的 1/2 左右, 但是两者形态上存在极大的差异, 多皱软海绵的大骨针长约为 1 mm(图 1-3), 呈网状排

列, 构成网状的骨骼结构(图 1-2); 而澳大利亚厚皮海绵的大骨针长约为 5 mm(图 1-6), 呈片层排列, 构成层状的骨骼结构(图 1-5), 两者不同的骨骼结构展示了骨针结构和形态的多样性, 海绵种类的差异使骨针的形态千差万别。而骨针作为一种生物硅材料在材料性能、生成条件上均有巨大的优势, 通过细胞培养等手段合成形态特异的生物硅材料将具有潜在的应用前景^[7]。

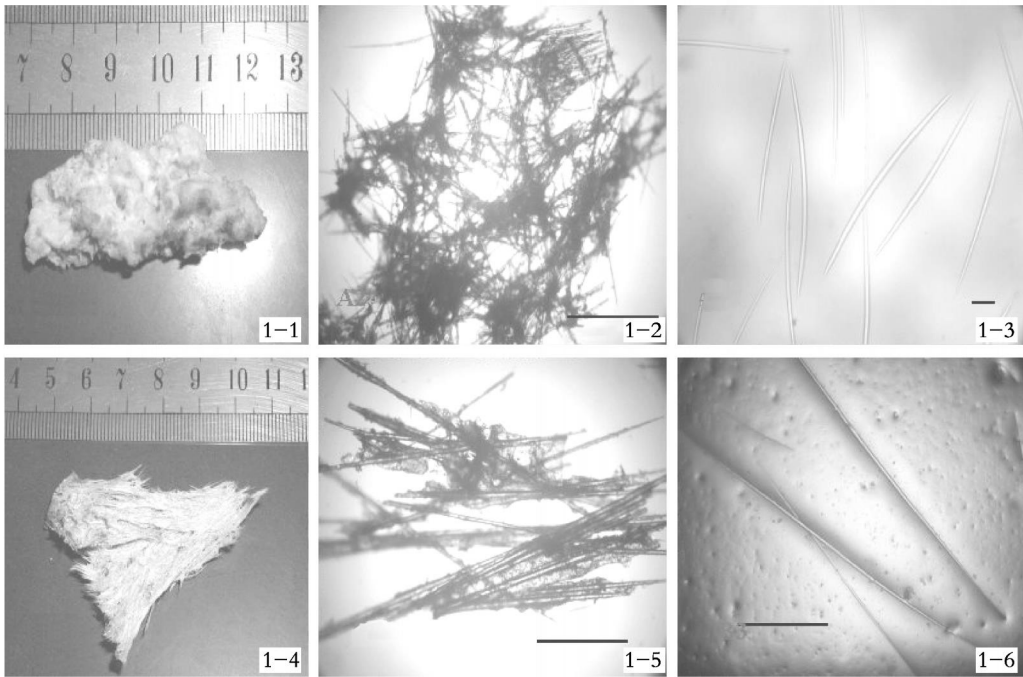


图 1 多皱软海绵和澳大利亚厚皮海绵的形态及骨针

Fig. 1 Morphology and spicules of *Halichondria hugosa* (Ridley & Dendy) and *Craniella australiensis* (Carter)

注: 1-1~ 1-3 为多皱软海绵, 1-4~ 1-6 为澳大利亚厚皮海绵; 1-1, 1-4 为经过冷冻干燥后的海绵; 1-2, 1-5 分别为多皱软海绵和澳大利亚厚皮海绵的薄片光镜照片, 1 bar 为 1 mm; 1-3 为多皱软海绵的大骨针光镜照片, 1 bar 为 0.1 mm; 1-6 为澳大利亚厚皮海绵的大骨针光镜照片, 1 bar 为 1 mm

Note: 1-1~ 1-3 *Halichondria hugosa* (Ridley & Dendy); 1-4~ 1-6 *Craniella australiensis* (Carter); 1-1, 1-4 frozen dried sponges; 1-2, 1-5 under the light microscope, 1 bar= 1 mm; 1-3 megaspicule of *Halichondria hugosa* (Ridley & Dendy), 1 bar= 0.1 mm; 1-6 megaspicule of *Craniella australiensis* (Carter), 1 bar= 1 mm

2.2 海绵形态与海绵体内重金属元素的关系

如表 2 所示, 繁茂膜海绵中检测到的重金属元素种类最多, 而其他几种海绵相差不多, 实验结果表明, 海绵中的重金属与其所处的海域没有明显相关性。同是黄海海绵, 繁茂膜海绵出水孔多且密集, 易于富集各种离子, 肾指海绵外部有一层黏液, 一定程度上影响其过滤海水的能力, 因此繁茂膜海绵中元素种类明显多于肾指海绵。南海多皱软海绵的出水孔也比其他两种南海海绵大, 厚皮海绵外部包被有外皮且出水孔小, 细薄星芒海绵的出水孔也很小, 多

皱软海绵中检测到 Ti, Zr 元素, 而其他两种南海海绵则没有。实验结果表明, 海绵体的元素组成与海绵种类及形态特征有一定的相关关系。

水体中主要检测的化学污染金属离子, 有 As, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn 等^[8], 如果某些海绵对这些离子具有一定的特异富集能力, 即可以用做指示物检测环境。实验结果表明, 3 种南海海绵没有显示出这种能力, 而黄海的繁茂膜海绵可以富集锌离子^[6], 文献报道的东大西洋的 *Hymeniacidon perlevis* 海绵中的锌较其他海绵高^[3], 该海绵与繁茂膜海绵同属

膜海绵属,可以推测该属海绵可能具有富集锌的能力,有可能成为环境污染的指示物。

2.3 溴元素同活性物质的关系

海绵中已经分离得到大量含卤素,尤其是含溴的活性物质。这些天然产物包括卤代萜类、卤代吡啶类、卤代酚等,尤其是卤代吡啶类化合物,很多含有抗炎、抗真菌、抗癌等生物活性。研究表明^[9],在溴元素含量低的海绵中,发现了在含卤素天然产物合成中的关键酶——卤素过氧化物酶,即在海绵体内可以形成含溴的次级代谢物,有发现含溴活性物质的可能。图1表明,5种海绵都含溴元素,但肾指海绵中的溴要明显高于其他海绵,细薄星芒海绵次之,繁茂膜、多皱软海绵和澳大利亚厚皮海绵相差不大。在几种海绵中,对细薄星芒海绵和繁茂膜海绵的化学成分研究较多,而目前都没有对澳大利亚厚皮海绵和肾指海绵化学成分研究的报道。繁茂膜海绵的溴含量要低于细薄星芒海绵,而从天然产物研究的结果看,繁茂膜海绵的膜海绵属中研究发现了大量的含溴的吡啶类生物碱,具有多种生物活性^[10~12]。细薄星芒海绵所在的星芒海绵属中虽然也分离到抗肿瘤等活性成分^[13~14],但是还没有含溴的活性物质的报道。溴的含量可能与海绵合成某一类的活性物质存在一定的关联。

海绵不仅是重要的药源生物,其独特结论的代谢机制更是赋予海绵独特的功能。5种潮间带海绵的元素分析结果表明,溴元素同一定的活性物质合成途径相关,为分离工作提供一定的指导作用。同时,海绵骨针形态的差异,为进一步研究海绵合成形态可控生物硅材料提供了材料。通过分析海绵的元素组成,深入了解元素在海绵体内的定位及其功能,必将推动对海绵代谢方面的深入研究。

参考文献:

- [1] Faulkner D J. Marine natural products[J]. *Nat Prod Rep*, 2001, 18(1): 1-49.
- [2] Araujo M F, Cao A C, Barbosa T, *et al.* Elemental composition of marine sponges from the Berlengas natural park, western Portuguese coast[J]. *X Ray Spectrom*, 2003, 32: 428-433.
- [3] Araujo M F, Cruz A, Humanes M, *et al.* Elemental

composition of demospongiae from the eastern Atlantic coastal waters[J]. *Chem Spec Bioavailab*, 1999, 11: 25-36.

- [4] Hansen I V, Weeks J M, Depledge M H. Accumulation of copper, zinc, cadmium and chromium by the marine sponge *Halichondria panicea* Pallas and the implications for biomonitoring[J]. *Mar Pollut Bull*, 1995, 31(1-3): 133-138.
- [5] Muller W E G, Batel R, Lacorn M, *et al.* Accumulation of cadmium and zinc in the marine sponge *Suberites domuncula* and its potential consequences on single strand breaks and on expression of heat shock protein: a natural field study[J]. *Mar Ecol Prog Ser*, 1998, 167: 127-135.
- [6] 赵权宇, 邓麦村, 曲传宇, 等. 两种黄海潮间带海绵的元素与氨基酸成分分析[J]. *海洋科学*, 2004, 28(3): 27-31.
- [7] 张骁英. 海绵细胞团离体培养方法的建立及其成团增殖和代谢规律研究[D]. 中国科学院大连化学物理研究所博士学位论文, 大连: 大连化学物理研究所, 2002.
- [8] 水污染物排放总量监测技术规范[S]. HJ/T 92-2002.
- [9] Martine Z J S, Carroll G L, Tschirret guth R A, *et al.* On the regiospecificity of *Vanadium bromoperoxidase* [J]. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 3 289-3 294.
- [10] Kobayashi J, Inaba K, Tsuda M. Tauroacidins A and B, new bromopyrrole alkaloids possessing a taurine residue from *Hymeniacidon* sponge[J]. *Tetrahedron*, 1997, 53(49): 16 679-16 682.
- [11] Kobayashi J, Suzuki M, Tsuda M. Konbuácidin A, a new bromopyrrole alkaloid with cdk4 inhibitory activity from *Hymeniacidon* sponge [J]. *Tetrahedron*, 1997, 53(46): 15 681-15 684.
- [12] Inaba K, Sato H, Tsuda M, *et al.* Spongiacidins A-D, new bromopyrrole alkaloids from *Hymeniacidon* sponge[J]. *J Nat Prod*, 1998, 61(5): 693-695.
- [13] 闫素君, 苏镜娱, 张广文, 等. 星骨海绵 *Stelletta tenuis* Lindgren 中的甾类化合物[J]. *中山大学学报(自然科学版)*, 2001, 40(2): 54-57.
- [14] Matsunaga S, Yamashita T, Tsukamoto S, *et al.* Three new antibacterial alkaloids from a marine sponge *Stelletta* species[J]. *J Nat Prod*, 1999, 62(8): 1 202-1 204.

(下转第 52 页)

Using EDXRF to test elemental compositions of marine intertidal sponges

LI Bin, JIN Yan, ZHAO Quan yu, Sun Li ming, YU Xing ju, JIN Mei fang, ZHANG Wei

(Marine Bioproducts Engineering Group, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

Received: Oct., 31, 2005

Key words: sponge; element; EDXRF

Abstract: The inorganic elemental compositions of three kinds of marine sponges *Stelletta tenuis* (Lindgren), *Craniella australiensis* (Carter) and *Halichondria hugosa* (Ridley & Dendy) in the intertidal zone in the South China Sea are given by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry (EDXRF). The elemental compositions vary largely among different sponge species. Comparing the data of the Yellow Sea with that of the three studied sponges in the South China Sea, we conclude that the sponge with a lower bromine content may produce bioactive bromine metabolites. Two kinds of sponges with similar content of spicule have different appearances, which will show different catalytic mechanisms of spicule formation. All of these will be helpful to the research of metabolism of sponge.

(本文编辑: 张培新)