

8味抗艾滋病中药的性味与微量元素的相关性

赵军^{1,2} 金日光¹ 罗璐¹

(1. 北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029; 2. 中国医药研究开发有限公司, 北京 102206)

摘要: 利用电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定了白芷、老鹳草、生晒参、栀子、银耳、淫羊藿、商陆和贯众 8 味植物类中药中 V、Ti、Mo、Co、Cr、Cu、Fe、Mn、Ni、Sr 和 Zn 的含量, 并根据第四统计力学——群子统计力学理论对实验测得的离子体系的分布特点进行了计算。结果发现不同性味中药材的微量元素的分布特点有显著的差异, 中药的性味与微量元素的分布呈相关性。利用计算所得的群子参数对中药的性味、药理活性进行深入分析, 分析结果提示反映中药微量元素分布特征的群子参数可作为筛选抗艾处方用药的理论参数。

关键词: 中草药; 微量元素; 原子发射光谱; 群子参数

中图分类号: Q631.21; TQ015.9

引言

传统中医药理论是中华民族几千年来与疾病斗争中经验的总结, 被有效用于指导临床。目前对于中药的大部分研究是从非整体观念出发, 寻找单一的活性化合物。事实上, 中药的药理活性表现为多种组分的协同效应^[1], 包括中药中的有机化学成分以及无机宏量与微量元素之间的相互作用与制约。依靠不断更新的现代科学仪器, 对生物体的组成有了全新的认知, 已知一些包含 d 轨道和 f 轨道的微量元素是生物体内诸如金属蛋白、酶、激素等的重要成分^[2-4]。同时研究发现有机分子和微量元素之间的协同效应与中药的性味密切相关^[5]。管竞环等在对 120 味植物类中药无机元素含量分析的基础上提出了“药物中各种无机元素含量水平, 是决定植物类中药 4 性的主要因素之一”的假说^[6]。祁俊生等人用因子分析和聚类分析的方法分析了 105 味植物类中药中的微量元素与中药 4 性的关系, 进一步证实了植物类中药中的微量元素是中药 4 性的物质基础之一^[7]。金日光等人采用第四统计力学——群子统计力学理论对中药中的这种多离子体系的分布进行了研究, 计算了数百种中药中微量元素分布的群子统计参数, 结果表明中药的阴阳性、药味、有机药成分与微量元素群分布四者之间存在因果关

系^[8]。因此, 通过研究微量元素的分布就可以评价中药的生物活性和药性, 这一研究成果将为长期以来依靠经验定性划分中药性味的传统方法提供定量化的评价指标。

本文从抗艾滋病中药处方中选定 8 味中药, 测定了药材中 11 种微量元素的含量, 并用群子统计力学理论计算分析了元素分布的特点, 对其微量元素的分布与中药的相关关系进行了探讨, 进一步证实了微量元素与中药性味的相关性, 根据计算得到的群子参数, 对所测中药的性味进行了详细的划分。

1 实验部分

1.1 原材料

硝酸(HNO₃)、盐酸(HCl)、硫酸(H₂SO₄), 北京化工厂。高氯酸(HClO₄), 天津市东方化工厂。以上试剂均为优级纯。

V、Ti、Mo、Cr、Cu、Mn、Ni 和 Sr 单元素标准物质, 浓度为 100 μg/mL; Co、Fe 和 Zn 单元素标准物质, 浓度为 1000 μg/mL, 国家标准物质研究中心。国家一级标准物质茶叶 GBW 07605 (GSV-4), 地矿部物化探研究所。

水为高纯水 (AVP-1-35 G-01, Aquapro)。待测中药购于北京中药店, 粉碎后样品干燥保存。

1.2 样品处理及微量元素含量的测定

将干燥的样品于玛瑙研钵中研碎, 准确称重后置于锥形瓶中, 采用湿法消解, 即样品在 HNO₃、HCl、H₂SO₄ 或 HClO₄ 等氧化性液体环境中, 在微沸条件下分解除去有机物。消解完成后冷却至室温,

收稿日期: 2007-03-13

基金项目: 国家自然科学基金子课题 (2002AADF3202)

第一作者: 女, 1967 年生, 博士

E-mail: zhaojun9929@sina.com

然后将溶液转移至 100 mL 容量瓶中定容。

SPS8000 电感耦合等离子原子发射光谱仪 (ICP-AES, 日本精工) 用于测定元素含量。仪器参数和实验条件见表 1。

表 1 测定中药微量元素过程中 ICP-AES 仪器的操作条件

Table 1 ICP-AES operating conditions for determination of trace elements in the herbs

设置项目	具体数值
射频功率	1200 W
雾化室气流速	0.8 L/min
等离子气流速	15 L/min
辅助气流速	0.6 L/min
载气压强	0.2 MPa
样品提升速率	2 mL/min
炬管	石英
最大驱动时间	5 s
预备喷雾时间	30 s
清洗时间	20 s
	309.31 (V), 205.55 (Cr), 228.62 (Co), 221.65 (Ni), 334.94 (Ti), 324.75 (Cu), / nm 257.61 (Mn), 407.77 (Sr), 202.03 (Mo), 213.86 (Zn), 238.20 (Fe)

分别测定待测中药中 V、Ti、Mo、Co、Cr、Cu、Fe、Mn、Ni、Sr 和 Zn 的含量,通过分析标准物质 GBW 07605 的元素含量评定数据精度(见表 2),标准物质 GBW 07605 的消解条件与待测样品的相同。

表 2 测定方法的精度

Table 2 Assessment of the accuracy of the digestion procedure by comparison of average results obtained with the GBW 07605 certified reference material

元素	w/(mg/kg)	
	参考	实验
V	0.86	0.81 ±0.10
Cr	0.8 ±0.03	0.70 ±0.06
Mn	1240 ±70	1265.63 ±82.64
Sr	15.2 ±0.7	14.64 ±0.53
Fe	264 ±15	270.78 ±9.89
Cu	17.3 ±1.8	16.43 ±2.10
Ti	24 ±4	21.68 ±2.31
Zn	26.3 ±2.0	26.82 ±0.99
Ni	4.6 ±0.5	4.52 ±0.26

平均值 ±标准方差, n=5

2 结果与讨论

第四统计力学——群子统计力学理论是针对多

体粒子而且是宏观与个体相结合的普遍统计力学理论,适用于研究中药中微量元素这种多离子体系的分布。根据第 4 统计力学理论^[9],从统计体系的加权原理出发推导出的研究生物体内各种元素离子分布的群子统计方程^[10]如下

$$\frac{-\min}{\max} = k \frac{1+r_1 \frac{X}{1-X}}{1+r_2 \frac{1-X}{X}}$$

式中: 为含水络离子的亲电强度; \min 和 \max 分别代表体系中最小和最大亲电强度值, 3 个群子参数 k 、 r_1 和 r_2 的物理意义为生物体内不同亲电强度离子的固有特征分布状况, 即分别为高亲电离子强度的固有特征分布状态、高亲电强度离子聚集能力和低亲电强度离子聚集能力, 这 3 个参数直接决定着生物体的阴阳程度; X 为体系中离子浓度对数的累积量。

生物体内的微量元素不是以简单的算术加减的形式起作用的, 利用自然对数浓度 ($\ln c_i$) 来衡量元素的存在度, 可真正体现生命体内相关微量元素的作用。又由于各种元素的作用是相互关联的, 所以应考虑元素的整体分布状况, 即对每一元素 ($\ln c_i$) 校准所占分数并进行累积。8 种中药 V, Ti, Mo, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Sr 和 Zn 的含量测定结果见表 3。

以老鹳草为例说明数据的处理过程(表 4)。根据表 4 数据, 以累积数 X 值对亲电强度标度值 进行拟合, 得到老鹳草的统计力学理论拟合曲线(图 1), 根据拟合曲线得到的群子统计 3 参数分别为:

$$k=4.6211, r_1=0.11, r_2=0.1603。$$

按上述方法对其他 7 味中药进行统计计算得到的群子参数总结见表 5, 表 5 还总结了根据群子参数计算结果对中药的性、味划分及其归经和药效。

根据文献^[11]中群子参数对中药阴阳性的划分标准, 从计算结果可以看出, 商陆、银耳、生晒参属阳性药, 其中商陆群子参数 $k < 4.23$, $kr_1/r_2 < 5$, $kr_1 < 1$, $r_2/k > 0.05$ 属于高阳性中药; 银耳的群子参数 $k < 4.23$, $kr_1/r_2 < 5$, $kr_1 < 1$, $r_2/k < 0.05$, 药性较阳; 生晒参群子参数 $k < 4.23$, $kr_1/r_2 < 5$, $kr_1 > 1$, $r_2/k > 0.05$, 药性偏阳。这类药物可以显著提高免疫功能、抑制肿瘤的生长^[12-14]。在传统中药学药性划分中, 商陆性味苦寒, 归为阴性药, 但根据多元素群子统计参数计算结果, 商陆属高阳性药, 笔者已计算出这类药应归肺经和肾经^[15], 这与传统中药对商

表 3 待测中药中的元素含量

Table 3 Concentration of the trace elements in different herbs

样品	w/ (mg/ kg)										
	V	Cr	Mo	Mn	Sr	Fe	Cu	Ti	Zn	Ni	Co
生晒参	9.17 ±0.30			23.89 ±1.03	21.46 ±1.09	22.91 ±1.52	6.72 ±0.14		9.75 ±0.57		0.57 ±0.07
栀子	10.77 ±0.35	21.45 ±2.46	35.28 ±9.70	43.53 ±2.39	14.01 ±0.91	166.83 ±10.68	6.31 ±0.15	1.35 ±0.13	16.07 ±2.27	11.53 ±0.96	7.22 ±0.09
白藜	10.69 ±0.67	12.50 ±0.43	19.77 ±2.67	13.61 ±0.89	5.05 ±0.35	689.68 ±5.52	4.54 ±0.14	2.91 ±0.30	18.72 ±1.96	5.73 ±0.55	3.81 ±0.78
老鹳草	14.41 ±0.39	21.02 ±1.18	31.88 ±5.57	25.54 ±0.33	16.52 ±0.60	411.25 ±5.51	5.11 ±0.16	3.72 ±0.07	25.81 ±0.46	11.33 ±0.69	6.52 ±1.03
淫羊藿	14.31 ±0.54	66.30 ±3.09	1.59 ±0.44	242.68 ±10.16	49.55 ±1.68	986.27 ±17.47	19.34 ±0.59	5.36 ±0.11	10.65 ±0.22	3.69 ±0.23	
商陆	33.29 ±1.26	1.82 ±0.20	5.52 ±0.62	106.22 ±2.03	45.29 ±0.81	787.79 ±13.79	5.88 ±0.21	21.14 ±0.41	45.62 ±0.52	1.67 ±0.30	1.31 ±0.08
银耳	5.51 ±0.19		0.64 ±0.07	2.74 ±0.34	1.72 ±0.14	40.67 ±4.12	1.09 ±0.30	2.91 ±0.24	58.52 ±3.54		
贯众	2.49 ±0.17		1.14 ±0.23	14.04 ±0.26	8.52 ±0.22	123.30 ±2.26	7.97 ±0.13	2.64 ±0.07	12.91 ±1.07		

平均值 ±标准方差, n=5

表 4 老鹳草的高分子活性中心离子含量的实验数据处理

Table 4 Cluster statistics for *Geranium wilfordii* Maxim

	原子序数	原子量	元素	w/ (μg/ g)	c _i (μmol/ g)	ln c _i	ln c _i + 1. 1	$\frac{\ln c_i}{(\ln c_i + 1. 1)}$	X
3. 8	38	87. 62	Sr	16. 52037	0. 19	- 0. 7	0. 385	0. 061	0. 06
5	22	47. 9	Ti	3. 722734	0. 08	- 1. 1	0	0	0. 06
5. 16	25	54. 938	Mn	25. 54771	0. 47	- 0. 3	0. 777	0. 123	0. 18
5. 31	42	95. 94	Mo	31. 88706	0. 33	- 0. 5	0. 631	0. 1	0. 28
5. 46	23	50. 942	V	14. 40329	0. 28	- 0. 5	0. 561	0. 089	0. 37
5. 5	30	65. 38	Zn	25. 80937	0. 39	- 0. 4	0. 706	0. 112	0. 48
5. 64	24	51. 996	Cr	21. 0162	0. 4	- 0. 4	0. 716	0. 113	0. 6
6. 09	26	55. 847	Fe	411. 2491	7. 36	0. 87	1. 977	0. 313	0. 91
6. 26	27	58. 933	Co	6. 517757	0. 11	- 1	0. 153	0. 024	0. 94
6. 34	29	63. 54	Cu	5. 114299	0. 08	- 1. 1	0. 015	0. 002	0. 94
6. 36	28	58. 7	Ni	11. 32282	0. 19	- 0. 7	0. 395	0. 063	1
						- 1. 1	6. 315		

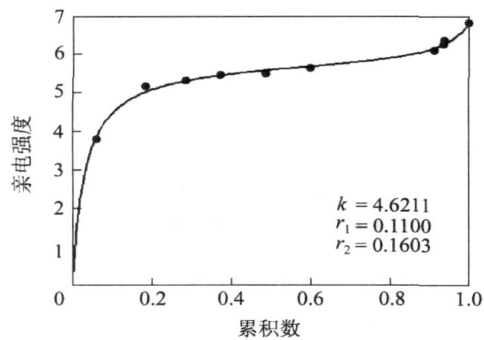


图 1 老鹳草的第四统计力学理论拟合曲线

Fig. 1 Statistics fit curve of the trace elements distribution in *Geranium wilfordii* Maxim

陆的归经相一致。通过对商陆化学成分的分析,本文发现其含有的商陆碱是造成商陆味苦及毒性的主要原因。银耳作为扶正固本滋补药在中医中占有重要地位,药理研究表明银耳中的多糖具有显著的免疫活性及清除自由基作用^[16]。生晒参的多元素群子统计参数计算结果表明生晒参药性偏阳,这与生晒参偏于补益气阴^[17]的传统治疗实践相符合。

老鹳草、栀子和白藜药性偏阴,其中老鹳草和栀子的群子参数 $k > 4.23$, $kr_1/r_2 < 5$, $kr_1 < 1$, $r_2/k < 0.05$,药性偏阴;而白藜的群子参数 $k > 4.23$, $kr_1/r_2 > 5$, $kr_1 < 1$, $r_2/k < 0.05$,根据分类标准也属偏阴性中药,但其阴性较之前两者更强。这类中药有抗

表 5 所测中药的群子参数及药性、归经界定

Table 5 Properties, tastes, channel tropism and effects in eight Chinese medicinal herbs and their cluster parameters

样品	k	r_1	r_2	kr_1/r_2	kr_1	r_2/k	$k^2 r_1/r_2$	阴阳性	现代药理功能	药性	归经	功效
商陆	5.424	3.943	0.0847	0.228	1.46	0.33	0.06	5.78	+++ 增强免疫力、抗炎、 高阳 抗病毒、抗肿瘤	苦、 寒	归肺、肾、 大肠经	泻下利水,消 散结
银耳	5.447	4.026	0.0646	0.129	2.01	0.26	0.03	8.08	+++ 增强免疫力、抗肿 较阳 瘤、抗辐射、降血脂	甘、淡、 平	归肺、胃 经	滋阴润肺,益胃 生津
生晒参	5.378	3.781	0.2936	0.390	2.85	1.11	0.10	10.76	+++ 增强免疫力、抑制 偏阳 肿瘤、调整内分泌	甘、苦; 微温	归心、肺、 脾经	大补元气,补脾 益肺,生津,安神
老鹤草	5.95	4.62	0.11	0.16	3.17	0.51	0.03	14.65	+++ 抗病毒、抗菌、抗氧 偏阴 化、降糖	辛、苦、 平	归肝、 肾、脾经	祛风湿,通经络, 清热毒,止泻痢
栀子 (生)	5.56	4.63	0.20	0.20	4.58	0.93	0.04	21.18	+++ 抗病毒、抗肿瘤、抗 偏阴 菌、抗炎、降压	苦、 寒	归心、肺、 三焦经	泻火除烦,清热 利湿,凉血解毒

病毒、抗菌等药理活性^[18-19]。老鹤草为少常用中药,其所含的鞣质、黄酮等具有显著的抗病毒、抑菌活性^[20]。生栀子长于清热泻火,主要有效成分京尼平苷、绿原酸具有显著的抗菌、抗病毒活性^[6]。

淫羊藿和贯众属于阴中之阳,二者的群子参数计算结果 $k > 4.23$, $kr_1/r_2 < 5$, $kr_1 < 1$, $r_2/k > 0.05$,属于阴中之阳中药,性较平和、凉性轻微,这类中药兼具抗病毒及提高免疫力活性^[21-22]。

本文所选用的 8 味中药是选自抗艾滋病中药处方中的常用药,从研究结果可以看出,这类药均能显著提高免疫力,并具有抗病毒功能。艾滋病病毒感染后,可引起机体免疫功能缺陷和失调,导致各种继发性感染、恶性肿瘤的发生。中医对艾滋病的治则主要是以提高机体免疫力而辅之以抗病毒加减方用^[23]。

3 结论

本文选用 8 种中药,采用电感耦合等离子发射光谱分析方法,测定了商陆等中药中 V、Ti、Mo、Co、Cr、Cu、Fe、Mn、Ni、Sr 和 Zn 的含量,运用研究多离子体系分布的群子理论,对测定结果进行了群子统计参数计算。结果表明,所测植物类中药中微量元素的含量显著,且植物种类不同,元素含量差异很大。根据群子参数对药性的化分,商陆、银耳、生晒参药性偏阳;老鹤草、栀子、白菖药性偏阴;淫羊藿、贯众属阴中之阳药。

对于群子参数 $r_1 < r_2$ 的药材,是阳性阳离子及其有机成分分布占优势,根据对中药性味及药理学的统计研究结果,这类药有利于提高人体的免疫能

力。而对于群子参数 $r_1 > r_2$ 的中药,是阴性阳离子及其有机成分分布占优势,这类药具有抗病毒、抗菌等解毒排毒之功效。因此,群子参数可作为筛选抗艾处方用药的理论依据。

参考文献:

- [1] WANG Mei, LAMERS R J, KORTHOUT H A, et al. Metabolomics in the context of systems biology: Bridging traditional Chinese medicine and molecular pharmacology [J]. Phytotherapy Research, 2005, 19: 173 - 182.
- [2] TAPIERO H, TEW K D. Trace elements in human physiology and pathology: Zinc and metallothioneins [J]. Biomedicine & Pharmacotherapy, 2003, 57: 399 - 411.
- [3] TAPIERO H, TOWNSEND D M, TEW K D. Trace elements in human physiology and pathology. Copper [J]. Biomedicine & Pharmacotherapy, 2003, 57: 386 - 398.
- [4] CESAR G F. Relevance, essentiality and toxicity of trace elements in human health [J]. Molecular Aspects of Medicine, 2005, 26: 235 - 244.
- [5] 祁俊生,徐辉碧,周井炎,等. 解表植物类中药中微量元素与功效关系 [J]. 计算机与应用化学, 2003, 20 (4): 449 - 452.
- [6] 管竞环,李恩宽,薛莎,等. 植物类中药 4 性与无机元素关系的初步研究 [J]. 中华中医药杂志, 1990, 5 (5): 40 - 43.
- [7] 祁俊生,徐辉碧,周井炎. 植物类中药中微量元素的因子分析和聚类分析 [J]. 分析化学, 1998, 26 (11): 1309 - 1314.
- [8] 金日光,牟雪雁. 关于生物高分子元素活性中心分布规律的第 4 统计力学理论标度的研究(IV)——生物高分子活性中心的阴阳性与氧化电位的关系 [J]. 北京

- 化工大学学报, 2003, 30(5): 52 - 54.
- [9] 金日光. 第4统计力学——JRG群子统计理论[M]. 汉城: 韩国梅地亚出版社, 1999.
- [10] 金日光, 吕坤. 关于生物高分子元素活性中心分布规律的JRG群子统计力学理论标度的研究(Ⅰ)——抗癌中药的生命动力元素按原子序数分布的规律与群子参数间关系[J]. 北京化工大学学报, 2002, 29(6): 44 - 49.
- [11] 金日光, 牟雪雁, 赵慧英. 生命相关元素的含水络合物(团聚体离子)的亲电、亲核强度标度理论——关于中药传统理论的当代化学物理及群子(量子)统计力学理论的诠释(Ⅱ)[J]. 世界科学技术——中医药现代化, 2003, 5(4): 11 - 15.
- [12] 肖振宇, 郑钦岳, 张俊平, 等. 商陆皂苷甲对自身免疫综合征模型小鼠的疗效[J]. 第2军医大学学报, 2003, 24(10): 1108 - 1111.
- [13] 姜瑞芝, 陈怀永, 陈英红, 等. 银耳孢糖的化学结构初步研究及其免疫活性[J]. 中国天然药物, 2006, 4(1): 73 - 76.
- [14] WANG Huamin, ACTOR J K, INDRIGO J, et al. Asian and Siberian ginseng as a potential modulator of immune function: An in vitro cytokine study using mouse macrophages[J]. Clinica Chimica Acta, 2003, 327: 123 - 128.
- [15] 金日光, 牟雪雁. 中药归经学说的本质——关于中药传统理论的当代化学物理及量子统计力学理论的诠释(Ⅵ)[J]. 世界科学技术——中医药现代化, 2004, 6(2): 15 - 19.
- [16] 颜军, 郭晓强, 郭晓勇, 等. 银耳多糖的提取及其清除自由基作用[J]. 成都大学学报: 自然科学版, 2006, 25(1): 35 - 38.
- [17] 都晓伟, 刘艳艳, 李滨. 从化学和药理学的角度探讨人参、西洋参和三七的传统应用[J]. 中医药学报, 2005, 33(4): 66 - 69.
- [18] 倪慧艳, 张朝晖, 傅海珍. 中药栀子的研究与开发概述[J]. 中国中药杂志, 2006, 31(7): 538 - 541.
- [19] 王育良, 陆绵绵. 中药抗单纯疱疹病毒的实验研究[J]. 中国中医眼科杂志, 1995, 5(2): 78 - 82.
- [20] 金晴昊, 崔京浩, 郭建鹏. 老鹳草的研究进展[J]. 时珍国医国药, 2005, 16(9): 840 - 841.
- [21] 张丽军, 田少库, 吴建华. 贯众的研究进展[J]. 陕西中医, 2002, 23(8): 748 - 749.
- [22] 侯集瑞, 盛吉明, 王秀全, 等. 淫羊藿研究进展[J]. 吉林农业大学学报, 2004, 26(1): 59 - 65.
- [23] 邱红, 谢世平, 郭选贤. 艾滋病的中医证候与辨证论治研究[J]. 河南中医学院学报, 2005, 20(5): 5 - 7.

A correlation between the anti-HIV properties of Chinese medicinal herbs and their trace element content

ZHAO Jun^{1,2} JIN RiGuang¹ LUO Lu¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. National Institute of Pharmaceutical Research & Development Co Ltd, Beijing 102206, China)

Abstract: The abundances of V, Ti, Mo, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Sr and Zn in eight medicinal herbs were determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP). The distribution of trace element concentrations in the eight medicinal herbs showed significant differences. According to the calculated cluster parameters, the distribution of trace elements is related to the properties and tastes of the herbs, and the properties and tastes based on the cluster parameters conform to the traditional classification in Chinese Material Medica. This indicates that these elements have a significant influence on the properties and tastes of medicinal herbs, and suggests the possibility of predicting the anti-HIV properties of medicinal herbs on the basis of their trace element content.

Key words: Chinese medicinal herbs; trace elements; atomic emission spectrometry; cluster parameters