

从生命动力元素的含量讨论大黄的药性和药味

田晓江 钱金晶 李 蕾 茹 姗 张 帆 金日光*
(北京化工大学 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

摘 要: 首先分别采用干法硝化和湿法硝化对青海和甘肃产大黄进行了预处理,用等离子光谱仪检测了大黄中 11 种生命动力元素(Sr、Mn、Mo、Zn、V、Cr、Fe、Co、Cu、Ni 和 Ti)的含量;在此基础上采用第四统计力学量子理论对数据进行了系统的研究,求出量子统计参数,以此来探讨大黄的药性、药味。结果表明,甘肃大黄的阴性更强,其泻下作用更强,青海大黄的阴性偏阳,药效起作用时间快,其提高免疫力的作用更强。此理论结果还有待进一步临床检验。

关键词: 第四统计力学; 生命动力元素分布; 量子参数; 大黄
中图分类号: Q631.21; TQ015.9

引 言

中医是中华民族的瑰宝,但是由于长期沿用深奥的中国古代哲学语言描述中医、中药的功效,无法被西方医学界广泛认识。中医药领域认为中药的作用属于一种黑箱理论——即我们可以知道吃了什么药,起了什么作用,但是药在人体中是如何起作用的这个复杂过程,一直无法清楚解释。能否在现在科学与中医学传统理论之间找到一座桥梁,用科学的理论对中医进行定性、定量的描述,是西方医学界能否广泛理解和接受中医药理论的关键,是中医能否更好推广的关键,也是全世界不同肤色的人民能否更好的受益于中华民族的瑰宝——中医的关键。

大黄,是中药中非常典型的一味药材,具有抗菌、抗病毒^[1]、泻下^[2]、利胆、保肝、止血、活血化瘀、降压^[3]、降脂、抗肿瘤^[4]等作用。本文利用 JRG 量子统计力学理论^[5-8],对产于甘肃和青海的大黄进行研究比较。首先分析了二者的生命动力元素的分布,然后利用量子统计力学对生命动力元素的分布进行分析,比较二者 $k, r_1, r_2, kr_1, r_2/k, k^2 r_1/r_2, r_1 \cdot r_2$ 等参数之间的关系,从理论上推测甘肃大黄和青海大黄的药性和药效,以及对人体毒性^[9]的差

别,从而在生命相关的动力元素与中药药性之间建立一个可以测量的关系。

1 理论部分

1.1 数据预处理

(1) 测量各生命动力元素在大黄中的含量 C (mg/kg),对其取对数值。绝对量很少的微量元素经过取自然对数,真正体现了生命相关的微量元素的作用。(2)对浓度对数值 $\ln C$ 进行校准。因生命相关的微量元素含量值较小,故在常用浓度单位下求对数后多为负值,因此为达到直观效果,选定各组织元素含量表中 $\ln C$ 的最小值,将其定为基底,即作为零点,其余各数值与之相减,得到均大于零的一组数值 $[\ln C_i]_{\text{校}}$,以此来体现各个微量元素的相对含量。(3)求每一元素 $[\ln C]_{\text{校}}$ 所占的分数 f_i ,并进行累积,得到一组累积数 w_i 。在对比元素的含量大小时,以往只着重于某一元素的绝对含量,但各种元素的作用是相互关联的,所以应该看元素的整体分布状况。计算如下式:

$$f_i = [\ln C_i]_{\text{校}} / \sum [\ln C_i]_{\text{校}} \quad (1)$$

$$w_1 = f_1$$

$$w_2 = w_1 + f_2$$

.....

$$w_i = w_{1-i} + f_i = X \quad (2)$$

其中 w_i 值即为最后所得的累积值,应等于 1,将其作为作图及对比的依据。

1.2 k, r_1, r_2 的回归

根据如下方程^[10]:

收稿日期: 2009-04-12

基金项目: 国家“973”计划(2006CB504701)

第一作者: 男,1982 年生,硕士生

* 通讯联系人

E-mail: jin.riguang@163.com

$$\frac{\xi - \xi_{\min}}{\xi_{\max} - \xi} = k \frac{1 + r_1 \frac{x}{1-x}}{1 + r_2 \frac{1-x}{x}} \quad (3)$$

其中 x 轴为从 0 到 1 的累计数 w_i , y 轴为生物酶活性中心元素的亲电常数 ξ , 只要在 $\xi - x$ 图上取 $x = 0.5$ 处的 ξ 值, 就可以计算出 k 的值:

$$k = \frac{\xi_{0.5} - \xi_{\min}}{\xi_{\max} - \xi_{0.5}} \quad (4)$$

其中 x, ξ, k 已知, 由计算机回归出 r_1, r_2

$$\frac{\xi - k}{x} + r_2 \frac{\xi}{x^2} = r_1 k \quad (5)$$

各参数代表的物理意义为^[11]: k 代表不同器官、组织或中药内随着物质不同所引起的高亲电强度离子的固有特征分布状态; r_1 代表在器官组织或中药中微观区域高亲电强度离子聚集能力和药效功能, 其值越大, 表示该种能力越强; r_2 代表在器官组织或中药中微观区域低亲电强度离子聚集能力和药效功能, 其值越大, 表示该种能力越强。

当得到 k, r_1, r_2 之后, 还可以通过一系列复合参数来更直观地反映出中药的各种特性。 kr_1 反映低亲电强度阳离子的总效应, 值越大, 则生物体的阴性越强; r_2/k 反映低亲电强度阳离子的总效应, 值越大, 则生物体的阳性越强; $k^2 r_1/r_2$ 为总的阴性和

阳性之比; $r_1 r_2$ 之值, 可以反映出中药中生命动力元素的聚集程度, 该值越小, 说明生命动力元素越分散, 该味中药的药效越迅速, 但当生命动力元素过于分散时, 将会表现出一定的毒性, 毒性的强度随着分散程度的增加而增加。相反, 当生命动力元素过于集中时, 其作用效果将大大减弱。

2 实验部分

2.1 原材料及试剂

大黄, 分别采自青海省班玛县马可河乡和甘肃省礼县, 青海省大黄为唐古特大黄, 甘肃省大黄为掌叶大黄。

浓硝酸, 优级纯, 北京北化精细化学品有限责任公司; 高氯酸, 优级纯, 天津市东方化工厂; Fe、Zn、Mn、Mo、Co、V、Sr、Ti、Cr、Cu、Ni 的标准溶液, 北京市计量检测科学研究院。

2.2 主要仪器

SPS8000 电感耦合等离子体发射光谱仪, 日本精工(仪器工作条件见表 1); 78-1 型磁力加热搅拌器, 江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司; AR2140 电子天平, Pine Brook, NJ, USA; SX2 马弗炉, 天津市中环试验电炉有限公司。

表 1 SPS8000 电感耦合等离子体发射光谱仪工作条件

Table 1 The working condition of SPS8000 atomic emission spectroscopy

仪器参数	工作条件
气体流量	等离子气为 15 L/min, 辅助气为 0.6 L/min, 载气的压强 0.2 MPa
进样速率	2 mL/min
炬管	石英
时间参数	预备喷雾时间为 30 s, 清洗时间为 20 s, 最大驱动时间为 5 s
元素检测波长/nm	V: 309.31, Sr: 407.77, Mn: 257.61, Mo: 202.03, Ti: 334.94, Zn: 213.86, Cr: 205.55, Co: 228.62, Cu: 324.75, Ni: 221.65, Fe: 238.20

2.3 大黄的硝化处理

首先将样品放入真空干燥箱, 常温下抽真空, 干燥至恒重, 以备消化处理。

湿法硝化: 将待测大黄用研钵磨碎, 于烧杯中精确称量粉末状大黄 1 g, 浓硝酸、高氯酸(5 mL:1 mL)同时加入, 浸泡 2 h, 加热 3 h, 再加混合酸($V_{\text{浓硝酸}}:V_{\text{浓盐酸}} = 5 \text{ mL}:1 \text{ mL}$), 加热 3 h, 再补浓硝酸 6 mL, 加热 3 h, 再补浓硝酸 6 mL, 加热 3 h, 至溶液澄清, 最后加入蒸馏水, 加热进行赶酸。待液体冷却后, 经检验该湿法硝化的途径对大黄硝化比较彻底。然而,

该方法得到的溶液仍有微量絮状沉淀, 所以实验数据以干法硝化为主, 湿法硝化为辅助验证。

干法硝化: 将待测大黄用研钵磨碎, 于坩埚中精确称量粉末状大黄 1 g, 放入马弗炉内, 温度 800 °C, 加热 4 h。取出自然冷却至室温, 放于热台上, 加入浓硝酸 5 mL, 浓盐酸 5 mL, 放入小玻璃球, 加热至 280 °C, 当酸基本蒸干时, 补加浓硝酸 5 mL, 加热至酸基本耗尽, 再补加浓硝酸 5 mL, 加热至溶液澄清, 再加入 10 mL 蒸馏水, 进行赶酸。待液体冷却至室温后, 于 100 mL 容量瓶中加蒸馏水定容, 待测。

2.4 测试方法

配好溶液后用电感耦合等离子体发射光谱仪测定溶液中微量元素 Sr、Ti、Mn、Mo、V、Zn、Cr、Fe、Co、Cu、Ni 的含量。若含量过多超出量程,可逐级稀释。

3 结果与讨论

3.1 大黄中生命动力元素含量

实验中,使用不同粒径的大黄分别进行两种硝化处理,发现粒径越小,硝化后的溶液中絮状沉淀越少,当大黄粉末极细时,硝化后无絮状沉淀。因此,开始研磨时,应磨得尽量细。

当大黄原料研磨的较细时(肉眼观察无颗粒状固体),甘肃大黄与青海大黄中生命动力元素的含量见表 2。图 1、图 2 为不同产地大黄生命动力元素的对数含量比较。

表 2 干法硝化得到的不同产地大黄中生命动力元素含量

Table 2 The power elements of life of rhubarb through dry-nitrate

元素	含量/mg·kg ⁻¹	
	甘肃大黄	青海大黄
Fe	4.717	1.925
Zn	1.604	0.759
Mn	0.15	0.957
Mo	0.017	0.041
Co	0	0.258
V	0.187	0.259
Sr	0.527	0.976
Ti	0.174	5.203
Cr	0.527	0.053
Cu	0.197	0.126
Ni	0	0.1

3.2 群子统计力学分析大黄的药性和药效

按照前文所述的数据处理原则计算了甘肃大黄中的生命动力元素的分布,其结果见表 3。

根据亲电强度的大小,得到表 4 数据。

如前所述,根据公式(3)、(4)、(5),由计算机回归得到 k 、 r_1 、 r_2 。

求得的 k 、 r_1 、 r_2 值见表 5。

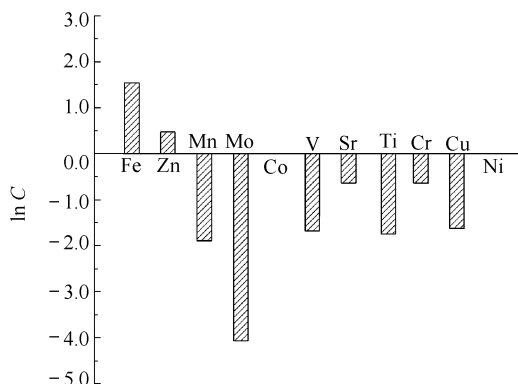


图 1 甘肃大黄中生命动力元素对数含量的比较
Fig. 1 Comparison of power elements of life of Gansu rhubarb

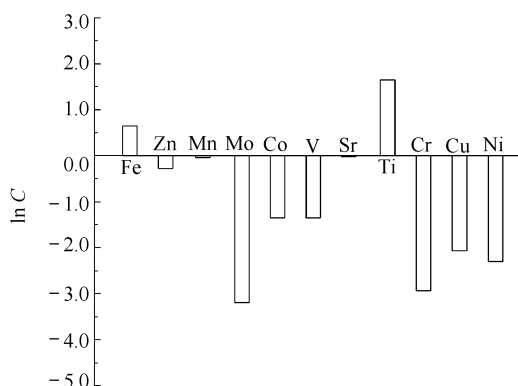


图 2 青海大黄中生命动力元素对数含量的比较
Fig. 2 Comparison of power elements of life of Qinghai rhubarb

从以上结果可以得到:甘肃产大黄的 k 值小于青海产大黄,所以甘肃大黄的高亲电强度粒子聚集能力要高于青海大黄,即甘肃大黄的阴性要高于青海大黄的阴性。产自甘肃的大黄和产自青海的大黄,二者的 k 值都较小,都表现为低亲电强度离子聚集能力和药效占优势。从整体上看,甘肃大黄与青海大黄的阴性相近,但前者的阴性略大于后者(前者 $k^2 r_1 / r_2$ 值较小),因此甘肃大黄药性偏阴,而青海大黄药性为阴偏阳。根据阴阳性,得出甘肃大黄的泻下,解毒,清火作用更好,青海大黄增强免疫调节的功效更好。同时根据 $r_1 r_2$ 值的比较,总之大黄产地的不同,其药性药味差别相当大,青海大黄的毒性要强于甘肃大黄。所以处方药中特别需要关注药材的来源。

表3 以甘肃大黄干法硝化为例进行的数据累计处理

Table 3 Pretreatment of data of rhubarb from Gansu

元素	含量/mg·kg ⁻¹	lnC _i	[lnC _i] _校	f _i	w _i
Sr	0.527	-12.0213193	3.524700918	0.057396708	0.057396708
Ti	0.174	-12.5248816	3.02113862	0.049196631	0.106593339
Mn	0.15	-12.8110805	2.734939669	0.044536129	0.151129468
Mo	0.017	-15.5460202	0	0	0.151129468
V	0.187	-12.5150897	3.030930538	0.049356084	0.200485553
Zn	1.604	-10.6156241	4.930396099	0.080287239	0.280772792
Cr	0.527	-11.4994768	4.046543408	0.065894462	0.346667254
Fe	4.717	-9.37919808	6.166822127	0.100421369	0.447088622
Co	0	0	15.54602021	0.253153503	0.700242126
Cu	0.197	-12.6840709	2.861949328	0.046604371	0.746846497
Ni	0	0	15.54602021	0.253153503	1
Cd	0	0			
总计		-15.5460202	61.40946113		

表4 干法硝化甘肃和青海大黄的累计数

Table 4 Cumulative Amount of rhubarb from Gansu and Qinghai

元素	ξ	甘肃大黄 w _i	青海大黄 w _i	元素	ξ	甘肃大黄 w _i	青海大黄 w _i
Sr	3.8	0.057397	0.131937545	Cr	5.64	0.346667	0.661149922
Ti	5	0.106593	0.252954708	Fe	6.09	0.447089	0.877375917
Mn	5.16	0.151129	0.37712052	Co	6.26	0.700242	0.902292526
Mo	5.31	0.151129	0.37712052	Cu	6.34	0.746846	0.953685809
V	5.46	0.200486	0.459917489	Ni	6.36	1	1
Zn	5.5	0.280773	0.53448262	Cd	6.8	1	1

表5 甘肃大黄与青海大黄的 k、r₁、r₂ 值

Table 5 k、r₁、r₂ of rhubarb from Gansu and Qinghai

产地	硝化方法	参数						
		k	r ₁	r ₂	kr ₁	r ₂ /k	k ² r ₁ /r ₂	r ₁ r ₂
甘肃	干法	4.4737	0.141	0.2637	0.63079	0.05894	10.7015	0.03718
	湿法	4.4676	0.1015	0.2703	0.45346	0.0605	7.49495	0.02744
青海	干法	4.1939	0.159	0.2565	0.66683	0.06116	10.903	0.04078
	湿法	4.2352	0.187	0.3031	0.79198	0.07157	11.0663	0.05668

4 结论

(1) 青海大黄和甘肃大黄的药性总体偏阴性,前者 k²r₁/r₂ 较大,因此阳性稍强,药效相对猛烈一些,其增强免疫调节的功效更好;后者药效相对柔和,其泻下,解毒,清火作用更好。青海大黄的 生命动力元素的分布非常分散(r₁r₂ 较大),因此其毒性要强于甘肃大黄。

(2) 干法硝化和湿法硝化 2 种方式得到的实验结果比较平行,说明 2 种方法处理样品都比较可靠。

参考文献:

[1] 陆春桃,王富. 大黄功效索解[J]. 四川中医, 2006, 24 (8):37-38.
 [2] 李文渊,童丽,热增担,等. 唐古特大黄提取物不同成分泻下作用的比较研究[J]. 中国中药杂志, 2007, 32 (2):138-139.

- [3] 赵兴连. 大黄保健作用研究与展望[J]. 山东中医杂志, 1999, 18(1): 30-31.
- [4] 易善华, 李永福. 大黄的功效[J]. 检验医学与临床, 2007, 4(4): 339-340.
- [5] 金日光. 模糊群子论[M]. 哈尔滨: 黑龙江科技出版社, 1985.
- [6] 金日光. 第四统计力学[M]. 汉城: 韩国宣文梅地亚出版社, 1998.
- [7] Jin R G, Li H Q. Essential concepts and equation of sub-cluster theory [J]. Journal of Material Science, 1994, 10: 111-116.
- [8] Li H Q, Ding S J. The fourth statistics—JRG sub-clus-
terstatistics and its applications[C]//Chinese Academy of Science, Beijing. Proceedings of 34th IUPAC Congress. Beijing, 1993: 818-820.
- [9] 王清秀, 吴纯启, 廖明阳. 大黄及其主要成分的毒性毒理研究[J]. 毒理学杂志, 2007, 21(4): 301-302.
- [10] 金日光, 牟雪雁. 近代中医药生命动力学[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2007.
- [11] 金日光. 从“生命之源”的化学角度看元素周期表中生命相关元素的亲电性和亲核性[C]//中国首届名医论坛学术论文集. 北京: 卫生部中国卫生杂志社, 2001: 99-102.

Property and flavor of rhubarb by distribution of power elements of life

TIAN XiaoJiang QIAN JinJing LI Lei RU Shan ZHANG Fan JIN RiGuang
(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Rhubarb is a typical traditional Chinese drug. In this paper, two methods have been found to pretreat the rhubarb, which were dry-nitrate process and wettest-nitrate process. The samples of rhubarb offered by Beijing Normal University which are picked from Qinghai and Gansu have been pretreated. Content of 11 kinds of trace elements (Sr, Mn, Mo, Zn, V, Cr, Fe, Co, Cu, Ni, Ti) was determined by ICP atomic emission spectroscopy. Then distributing law of power elements of life of the rhubarb was researched and analyzed, and the property and flavor of a medicine was discussed from that point of view. From these sub-cluster parameters in experiment, the speculation was gained as follows: Gansu rhubarb' feminine is stronger, which means its purgative function is better; the Qinghai rhubarb is also feminine, but a little bit masculine than Gansu', which means its time to onset is more shorter, and has a better function for improving immunity. The theoretical result remains to be proven.

Key words: JRG-fourth statistics; distribution of power elements of life; sub-cluster parameters; rhubarb