

• 综 述 •

中药微量元素研究进展及其展望

河北省邢台地区医学科学研究所 冯玉明 李荣谱

近年来,随着分析化学的进展和测试技术的提高,中药微量元素的研究亦引起了国内外学者的重视,其文献报道也在近几年内增多,为了掌握该方面的研究现状,现将有关资料综述如下。

一、生药的微量元素定性定量分析

进行大量生药微量元素研究,最早见于1976年日本系川秀治的报道^①。相继在1978、1981、1983年日本的岡崎雄交、松田胜彦、菅正己等也进行了研究^{②~④}。文献资料表明,有利尿作用的中药(猪苓、茯苓等)钙的含量是镁的10倍以上,含皂甙中药一般钾含量高;含铜较高的中药有虎杖(36.4ppm)、半夏(33ppm)、肉桂(46ppm);含锰较高的中药有泽泻(350ppm)、肉桂(620ppm)、莪术(160ppm);含锌高的中药有莪术(210ppm)、白术(705ppm)、黄连(560ppm)、人参(930ppm);含铁较高的有紫草(3380ppm)、柴胡(363ppm)、红花(2400ppm)、细辛(2300ppm)、黄连(4800ppm);而镍、钴、铝、汞、镉、铊含量较高的中药分别是紫苏、柴胡、黄连、鱼腥草、日本孩儿参、麻黄,其中,除铊外,均低于有益必需元素的最小值。菅正己认为^⑤:每株之间的金属元素含量大多均衡,个别差异较大,如黄连中的铁在三个样品中最大为4800ppm,最小为330ppm。

国内有人报道:通过85种常用药^⑥、28种用于心血管病中药^⑦、50种抗肝炎药^⑧的某些微量元素定性定量分析认为:中药的药理作用与其所含的微量元素在人体的生理作用有关,尽管各报道的测试手段不一,所测得值有差异,但各药元素含量趋势与日本及有关资料是一致的。

朱梅年对我国最早的药学专著《神农本草》中记载的名例药26种、75个不同产地的生药进行了测定认为^⑨:因产地不同的中药微量元素有很大差异,这可能与其生长环境有关。但有些药所含元素浓度并不完全与所处的环境一致,可能与植物的本性有关,故有些中药可采用人工栽培或代用品。

朱有昭测定了当归、甘草、山药、半夏、茯苓、麦冬、木香、白芍、防风等九种中药的铅、镉^⑩,提出根据此种测定可计算出人体服用中药后从中摄取微量元素含量。

二、地道药材、药用部位及药品产地、质量与某

些微量元素的关系

1. 地道药材与微量元素:据文献报道^{⑪~⑭},不同产地的同一种中药各元素的含量不同,这说明药材质量与产地有关。陕西药用大黄的铜、锌、锰、钴、镍低于四川南大黄;青海产掌叶大黄中铜、锌、锰高于河套大黄。天麻因产地不同,其中微量元素铅、锰、钴、锂、铝的含量有明显差异($P < 0.05$),这可能作为评价天麻质量优劣的物质基础之一。岷县产的当归中钠、镍、铜、锌、钛元素高于文县所产,而钾、钙、镁、硅、铝、磷、铁、锰、砷、钼、锡、硼、铈、钡、硒、锶、钒、铬等18种元素则岷县低于文县。新疆产分心木中铁、锌、锰、铬、钼均高于河北易县,而铜、镍则相反。

可见,进行不同产地的同种中药微量元素分析,一方面可作为评价药物的质量及产地的客观指标,另一方面对中医强调“地道药材”也是科学的验证。由于地理、气候、土质、肥料的不同,影响了植物药中的有机和无機成分的含量及在生长中的来源,因此从微量元素角度探讨地道药材及进行人工栽培贵缺药材,有着广阔的前景。

2. 中药药用部位不同与微量元素:据有关报道^{⑮~⑳},黄根中枝皮、茎枝和叶中含人体必需微量元素锌、铜、铁、钴较多,采取“采叶修枝”的办法,可充分利用和保护黄根药源;西北狼毒根、茎、叶的微量元素含量有显著性差异;冬凌草叶、茎、根中的微量元素含量亦明显不一样^㉑;在人参的根、叶、花蕾中铁、锌、铜、钼等是具有特殊生理作用的必需微量元素,叶比根、花蕾的含量高;当归的头、身、尾中的微量元素铈、铅、锌、铜、镍、铁、锰、铬、钛、钙、钼含量各不相同;在当归的根、叶、秧、籽中的23种金属元素亦有差异;大黄根中各种元素含量比根茎高,其含量最高在根栓部和木质部,最低在根茎部,根的不同部位微量元素分布,由栓皮→形成层→木质部,其铜、锌、铁含量依次降低,而锰含量则依次升高^㉒;天麻经去皮加工后,除钼以外,所有微量元素都有不同程度的丢失^㉓。可见,从微量元素角度研究中医药理论中传统的选择药用部位的临床不同意义,一方面可开发利用新的药源,另一方面亦是改良新的加工和炮制方法可行的途径。

另外,马昭礼等人测试分析了甘肃民勤甘草中的18种微量元素⁽¹⁹⁾;王磊报道:通草中含人体必需12种微量元素和13种氨基酸⁽²⁰⁾;范玉林研究了不同产地、不同收集时期的吉林省梅花鹿鹿茸中的26种微量元素,并发现鹿茸中含有放射性元素钍和铀,且含量甚高,而古书及千百年来用药疗效又未曾由于放射性元素导致其他副作用,这可能与鹿茸中有机物与无机成分之间的协同或拮抗作用有关⁽²¹⁾。杨卫星等人测试分析了6种贝母中的镁、铜、锌认为:3种元素含量丰富,对进一步探索贝母的药用价值,研究其生长环境,改进培育方法,都有一定意义⁽²²⁾。

三、矿物类中药与微量元素的关系

中医用矿物类药治疗疾病有上千年的历史,现研究证明矿物中药的作用机理与其所含微量元素有直接关系⁽²³⁾。古代医家应用矿物药及“炼丹术”,实质上是微量元素与人体健康最早研究的文献资料。近年来,有关对矿物药进行微量元素研究,主要有以下进展。

1. 姜石的微量元素研究与临床观察:姜石最早的药用记载见于《神农本草经》,其药名为“殷孽”⁽²⁴⁾,以后唐·《新修本草》、明·《本草纲目》均有记载,但古代医家多用以治疗疔疮、肿毒,常以外敷。近年研究发现,姜石含40余种微量元素⁽²⁵⁾,其中含大量的人体必需微量元素,而有害元素的含量在自然本底值浓度以下⁽²⁶⁾。据在食管癌高发区饮用水中投放姜石进行改水防癌实验,实验组人群较对照组人群的癌症发生率和死亡率均有下降趋势。更可喜的是:实验人群的癌前增生显著少于对照人群($P < 0.01$)^(27,28)。经测定姜石改水前后水源水质中的微量元素有显著改变,单硅酸升高,钴、镍等重金属元素降低($P < 0.05$)⁽²⁹⁾,这可能与姜石中某些矿物成分的淀积、吸附及游离释放作用有关⁽³⁰⁾。有人根据姜石中含有多种微量元素的原理,用姜石粉作微量元素肥料养花,其长势显著好于对照盆⁽³¹⁾。另外,也有姜石微量元素与防治疾病关系的报道^(32~34)。

2. 矿物中药和复方矿物中药中微量元素的研究:“中国矿物药”研究组,选择性地研究了具有代表性地区的矿物中药60余种,通过对其矿物成分及煎液中微量元素含量的分析,对磁石、无名异、自然铜、炉甘石及中药复方磁碌丸有了新的认识⁽³⁵⁾。历代本草及现代中药学均认为灵磁石的矿物成分为磁铁矿(Fe_3O_4),但分析市售样品为赤铁矿(Fe_2O_3)及少量石英,而在样品煎煮液中亦未找到磁铁矿能够出现的各种微量元素。前人认为无名异之主要矿物成分为软锰矿,但市

售样品测试其矿物成分为针铁矿及石英,其煎煮液中微量元素分析锰的含量亦微;自然铜其药效卓著,历代均有争议,近代考证亦众说不一,从药店购入样品测试结果表明:自然铜的煎煮液含有40余种微量元素,其中铁为 $6216.25\mu\text{g}$ 、锰 $45.64\mu\text{g}$ 、钴 $47.12\mu\text{g}$ 、镍 $33.12\mu\text{g}$ 、锌 $287.88\mu\text{g}$ 。矿物学家研究认为:当黄铁矿和磁铁矿共生时,钴趋于集中在黄铁矿;当黄铁矿和黄铜矿共生时,钴镍较多地集中在黄铁矿中,自然铜是所有矿物中药中唯一铁、锰、钴、镍、锌含量极丰富的药物,这有可能是自然铜促进造血功能作用的物质基础,矿物中药自然铜实质是指黄铁矿。历代诸家本草及近代药书认为炉甘石是指菱锌矿(ZnCO_3),而对不同地区药店出售的几个样品测试,均无 ZnCO_3 ,而是红锌矿(ZnO)。作者通过对磁碌丸(磁石、碌砂组成)与磁石、碌砂的煎煮液中微量元素测定发现,复方煎煮的微量元素含量远远超过单品种磁石及碌砂中的含量。这充分表明研究矿物中药与复方矿物药的微量元素含量,是极有意义的,值得更深入研究。

3. 矿物药的炮制与微量元素研究:赵书杰等人分析了赭石、磁石、自然铜中的微量元素镉、钴、铜、铬、锰、镍、铝、铅、锌的含量,并对这三种矿物药的全铁进行了测试方法的研究,认为用发射光谱分析法解决了经典重铬酸钾容量的缺点^(36,37)。夏培华研究认为,自然铜煅淬3~4次, Fe^{++} 的含量最高,但随着煅淬次数的增多, Fe^{++} 反而下降;若将大块自然铜敲成芝麻大小,煅淬一次即可达上述3~10次的要求,故传统的炮制7次,未必有益⁽³⁸⁾。顾慧健对常用矿物和贝类药石膏、碌砂、阳起石、钟乳石、龙骨、牡蛎、寒水石、赤石脂、云母石、紫石英、青礞石等12种样品进行了钙、镁、钠、磷、铁、硅、铜、锰、镍、钒、铝、硼、钛、汞、钡、锶、锑、砷等24种元素测试;结果表明,古代以来的慎用药中含有汞、钡、锑、砷等有害元素,而具有补肾阳的阳起石含有量较高的有改善动物睾丸退化性功能低下的锰元素。在同一类而作用有异的药中所含元素大致相同;不同类的中药、功用相同所含元素也较一致⁽³⁹⁾。矿物药均含一定量微量元素,而其元素又参与药效作用,因此从微量元素角度探讨矿物药的炮制方法,是一个可行途径。

4. 汞制剂中微量元素研究:汞制剂是中医药学中的一重要组成部分,是中医外科临床丹、膏、丸、散制剂的主要原料。由于汞毒的问题未很好解决,传统汞制剂的生产,目前处于停顿、消亡的状态,而合成汞制剂又不如传统产品疗效好,且有副作用。如何改进汞制剂的生产,提高疗效,消除副作用,是值

得探索的问题。巫壁辉等人⁽⁴⁰⁾对三仙丹、红升丹、渴龙奔江丹、黄济川红粉等五种汞制剂分析了45种微量元素表明：三仙丹、红升丹及黄济川红粉中，铁、铝、锌、镁及铜的含量接近，故三者的化腐作用相近；传统渴龙奔江丹中铝和铜的含量均比合成渴龙奔江丹多，前者的化腐生肌作用强，可能与此有关。传统渴龙奔江丹铝、铜、铁含量较高，铜、铁能增加血流量，加速伤口的新陈代谢，使之愈合加快，故化腐生肌作用较强；锌在几种汞制剂中含量差异不大，在各种丹剂中均起促进伤口愈合作用，使组织复生。石素贤⁽⁴¹⁾研究了小儿惊风散中的汞、砷的含量，为控制其中药品的毒性含量，提供了参考指标。

四、中成药临床药理与微量元素研究

中成药多是用被公认的有效传统方药，按一定组成制成的。现在已有关于艾条、六神丸、六味丸、补中益气丸、大黄制剂、中草药注射液的微量元素测定及临床药理意义的研究。秦俊法报道⁽⁴²⁾：大黄制剂（生大黄粉、制大黄、生大黄片、精制大黄片）中的元素各有所异，大黄的止血作用与其钙的含量有关（ $r=0.97$ ）；艾条和六神丸的药理作用，与其中含高量的砷、锰、铁、锌等元素作用有关。高衍裔⁽⁴³⁾通过对六味丸各药中的元素铈、铜、铈/铜、铁、钴、镍、锰、铬的测定和各种元素的生理功能认为：六味丸对动脉粥样硬化和糖尿病有预防作用，对预防老化和早衰有一定效果。陈连起研究认为⁽⁴⁴⁾：六味丸和补中益气丸的不同功效与两种药所含铈、铜、锰、铁量的差异有关。杜平华用比色法测定分析⁽⁴⁵⁾了上清丸、银翘丸、木瓜丸、安神补心丸、三鞭丸等成药的微量元素，其中铈元素的含量灵敏度高、线性关系好、回收率高。李仙菊⁽⁴⁶⁾观察了中成药右归丸对“阳虚”动物血清铈、铜、锰的变化，发现正常对照组与阳虚组有显著差异（ $P<0.01$ ），服用右归丸动物血清铈与阳虚组血清铈差异显著（ $P<0.05$ ），而血清铈、铜及铜/铈比值无统计学意义。周济桂等人⁽⁴⁷⁾测定了22种中成药微量元素，发现具有扶正固本、活血化瘀、益气安神作用的中成药中大部分含有微量元素铈、铜、锰及锂；不同厂家、不同批号的中成药微量元素含量也有差异；中草药注射液中的微量元素含量极低，可能是由于生产工艺和条件控制较严有关，是否在中药注射液中加入一定量的微量元素，以提高药效，尚待进一步研究。曹成顺测定了中草药注射液中的重金属元素含量⁽⁴⁸⁾，为评价中草药注射液的质量提供了一条科学依据。

五、临床意义和展望

中药（包括矿物药、动物、植物药）广泛地存在着

微量元素，开展这一研究，对地道药材、药品质量鉴定、稀缺贵重药材的栽培、有效成分的定向培养、中药的炮制加工、植物药的株龄、药用部位的开发及中医证型的客观指标、复方汤剂的药理研究等均有着广阔的前景⁽⁴⁹⁾。传统中药炮制中，为提高补益药的药效，常常加蜂蜜、红糖、麦麸、黄土、蛤粉等富含微量元素的物质作辅料；止血药常用煅炭，其药理意义在于高温下，有机成分发生变化而无机元素（尤其是金属元素）高度浓缩和集中，同时宜被煎出，吸收后参与了各种需要和激素的活动。还有人认为，矿物药的主要成分是无机元素，其药理作用是各种不等的元素或几种元素协同或单一发挥作用，直接地或间接地通过调节机体的生理功能和代谢平衡而获得⁽⁵⁰⁾。

对目前开展中药微量元素研究，笔者有以下建议：

1. 结合中医临床，探讨中药的功用主治与中药中所含微量元素的相关性，为中医临床辨证选药提供新的理论依据。
 2. 探讨中药微量元素与有机成分的协同作用和相互关系，采用增添辅料中的某些微量元素，寻找新的科学炮制方法，提高药物的效能。
 3. 研究中药微量元素“构一效”关系，寻找新的药源和代用品。
 4. 探讨中药各元素的中毒量范围，评价剧毒药的传统用量科学性，制定新的用药范围。
 5. 研究中药微量元素与中药性味、归经及药理作用的关系，探讨传统的中药理论基础和客观物质基础。
- 中医学对微量元素与健康的认识有悠久的历史，并积累了丰富的经验。秦汉时期就有应用矿物药和含碘丰富的海藻治疗瘰疬病（缺碘性甲状腺肿大）的记载；不少医家采用铁治疗贫血；用铜治疗骨折和白癜风；用锡治疗皮肤病；用砷治疗霉菌和其它传染病；用汞剂等治疗疮疡等，这些都是世界上最早用微量元素治疗疾病的宝贵资料，均值得我们运用现代科学方法加以研究和发扬。

参 考 文 献

1. 系川秀治，等。生药中の无机元素の含量に関する。汉方研究 1976；7：26。
2. 岡崎雄交，等。生药の金属元素の含量を分析について。汉方研究 1978；2：51。
3. 松田勝彦，等。火焰原子吸收光谱法による生药中の重金属元素を測定について。生药学杂志 1981；34（4）：321。

- 1.菅正己,等。げ光线法にする有机物中の微量重金属类の定性、定量同时分析:生药中の重金属含量测定への应用。药学杂志 1984; 104(6):624.
- 5.傅桂华,等。85种中草药微量元素测定。全国第一届微量元素与健康会议资料(南京)。1984:58.
- 6.傅桂华,等。28种治疗心血管疾病的中草药微量元素测定分析。河北中医 1985; 1:28.
- 7.吴炳辅,等。50种抗肝炎中药微量元素测定。北京医学院学报 1984; 16(1):58.
- 8.朱梅年,等。本草名例药物微量元素研究。环境地球化学与健康会议资料(广州)。1984.
- 9.朱有昭。石墨炉原子吸收法测定中药中的铅、镉。药物分析杂志 1983; 3(3):1.
- 10.秦俊法,等。中药中的微量元素能量色散X线分析。中草药 1982; 13(9):14.
- 11.吴炳辅,等。大黄中微量元素测定。中草药 1984; 15(7):12.
- 12.朱梅年,等。中药天麻的环境、地球化学特征及微量元素研究。全国第一届微量元素与健康会议资料(南京)。1984.
- 13.张兆琳,等。当归微量元素测定。中草药 1983; 14(2):5.
- 14.姚修仁,等。冬凌草、分心木、沙苑子的微量元素测定分析。药学通报 1983; 8(9):35.
- 15.周济桂,等。黄根不同药用部位微量元素含量的比较分析。中草药 1986; 17(3):17.
- 16.杨伟文,等。西北狼毒的微量元素测定分析。中草药 1983; 14(9):12.
- 17.魏俊杰,等。吉林人参的微量元素的测定。白求恩医科大学学报 1983; 9(4):58.
- 18.秦俊法,等。当归头、身、尾中的金属元素测定。上海中医药杂志 1982; 1:47.
- 19.马昭礼,等。甘肃民勤甘草中微量元素分析。中草药 1986; 17(5):39.
- 20.王磊。通草中微量元素及氨基酸的分析测定。中草药 1986; 17(8):33.
- 21.范玉林,等。鹿茸中的微量元素。中药通报 1986; 11(5):44.
- 22.杨卫星,等。原子吸收光谱法测定贝母中的镁、铜、锌。中草药 1986; 17(8):18.
- 23.沈海保。矿物药作用原理探讨。中成药研究 1984; (12):33.
- 24.清·黄奭辑。神农本草经。第一版。北京:中医古籍出版社,1982:214.
- 25.王雪莹,等。中药姜石的成份研究。药学通报 1981; 16(4):56.
- 26.王雪莹,等。中药姜石的成份研究。中药通报 1983; 8(4):28.
- 27.张海明,等。中药姜石改水预防食管贲门癌效果观察。全国第一届微量元素与健康会议资料(南京)。1984:34—40.
- 28.刘墨庄,等。中药姜石的矿物成分研究。河北医药 1984; 6(5):257.
- 29.姚修仁,等。姜石在水溶液中对微量元素的作用。全国第一届微量元素与健康会议资料(南京)。1984:30—33.
- 30.姚修仁,等。姜石对食管癌高发区饮水环境中的微量元素影响。全国第一届微量元素与健康会议资料(南京)。1984:41—44.
- 31.刘笃宽。微量元素与中医中药。陕西中医 1983; 4(4):43.
- 32.李书桢。微量元素与人体健康。第一版。呼和浩特:内蒙古人民出版社,1981:21.
- 33.冯玉明。姜石会成为防癌的宝石吗?医学科普 1984; 1:7.
- 34.冯玉明。姜石。陕西中医 1984; 5(10):47.
- 35.孙静均,等。中国矿物药研究新进展。微量元素 1986; 2:30.
- 36.赵中杰。原子吸收分光光度法测定中药赭石、磁石、自然铜中的八种微量元素。药物分析杂志 1983; 3(4):241.
- 37.赵中杰,等。中药赭石、磁石和自然铜中全铁的含 量测定。药物分析杂志 1983; (3):177.
- 38.夏培华,等。生煅自然铜亚铁离子的含量测定。中成药研究 1983; 3(3):177.
- 39.顾慧健,等。某些矿物药、贝类药无机元素分析。中草药 1983; 14(6):21.
- 40.巫壁辉,等。汞制剂中微量元素研究。微量元素 1986; 2:32.
- 41.石素贤,等。小儿惊风散中毒性成分汞、砷的测定。中成药研究 1984; 12:32.
- 42.秦俊法,等。中草药中微量元素的能量色散X射线分析。中草药 1982; 13(9):17.
- 43.高衍裔,等。六味丸中的微量元素测定及临床意义。山东中医 1984; 4:46.
- 44.陈连起。六味丸和补中益气丸中的微量元素测定。中草药 1984; 15(4):16.
- 45.杜平华,等。比色法测定蜜丸中的铬。中成药研究 1983; 8:18.
- 46.李仙菊,等。右归丸对阳虚动物血清中某些微量元素的影响。中成药研究 1984; 12:32.
- 47.周济桂,等。中成药中微量元素的含量测定及其意义。中成药研究 1986; 9:33.
- 48.曹成顺,等。中草药注射液中的重金属元素测定。中成药研究 1984; 2:11.
- 49.刘笃宽。微量元素与中医中药。陕西中医 1983; 4:42.
- 50.沈海保。补益药、矿物药、炭用药中的微量元素作用。江苏中医杂志 1983; 4:47.

敬告读者 凡未订到本刊 1986 年特集——《中西医结合之路》的读者,见此通知后可速汇款向本刊编辑购买!(本刊编辑部)