

细辛道地药材与微量元素

北京市中药科学研究所 (100011) 周长征* 李 银
北京中医药大学中药学院 杨春澍

摘要 对细辛道地药材及其生境土壤中的微量元素含量进行了比较研究。结果显示,细辛道地药材中 V、Li、Sn 等元素的含量较高,Zn/Cu 比值较低,细辛对 Ti、Li、B 等元素有较强的富集作用;细辛的药理活性与细辛道地药材的微量元素含量特征有一定的相关性;种质是影响细辛道地药材中微量元素含量的主要因素,从微量元素的角度来看,细辛道地药材的形成模式是以种质为主导的多因子关联决定型。
关键词 细辛 道地药材 微量元素 种质

Studies on the Presence of Various Trace Elements in the Geo-herbal Wildginger (*Asarum L.*)

Beijing Institute of Chinese Materia Medica (Beijing 100011) Zhou Changzheng and Li Yin
College of Chinese Materia Medica, Beijing University of TCM and Chinese Materia Medica Yang Chunshu

Abstract Trace elements presented in the geo-herbal *Asarum L.* were studied with reference to the soil of its habitat. The results showed that the herb was rich in vanadium (V) and lithium (Li) and tin (Sn), but low in zinc (Zn) and copper (Cu), and had a strong tendency to accumulate titanium (Ti), lithium (Li) and boron (B). The pharmacological effects of geo-herbal *Asarum L.* seemed to be closely related with its characteristic contents of trace elements which were mainly affected by the idioplasm and various other minor factors.

Key words *Asarum L.* geo-herbal trace elements idioplasm

细辛是马兜铃科 *Aristolochiaceae* 细辛属 *Asarum* 植物北细辛 *A. heterotropoides* var. *mandshuricum* (Maxim.) Kitag. 汉城细辛 *A. sieboldii* var. *seoulense* Nakai 和华细辛 *A. sieboldii* Miq. 的干燥全草。细辛道地药材是指产于东北的辽细辛(包括北细辛和汉城细辛)和产于陕西华山周围的华细辛^[1]。米秋雯、杨春澍曾对细辛属植物的微量元素含量做过系统研究^[2],但对细辛道地药材与土壤中微量元素含量之间相关性的研究目前尚未见报道。为此,本文首次对 15 个细辛道地药材样品及其生境土壤中的微量元素含量进行了比较研究

1 供试材料与仪器

- 1.1 供试材料:原植物与生境土壤的样品来源见表 1 所有样品均经杨春澍教授鉴定
- 1.2 试剂:浓硝酸,浓盐酸(均为北京化工厂产,分析纯)
- 1.3 仪器及工作条件:JA96965 型(美)电感耦合高频等离子体原子发射光谱仪。入射功率 1.1 kW,观察高度 13 mm,曝光时间 10 s,提取速率 10 mL/

min,冷却气(Ar₂)流量 18 L/min,辅助气(Ar₂)流量 0.5 L/min,载气(Ar₂)流量 0.3 L/min.

表 1 药材原植物与生境土壤来源

样品编号	药材		土壤样		采集日期 (年 月)
	原植物	栽培或野生	品编号	产地	
Z1	华细辛	野生	T1	陕西洛南	1996-06
Z2	北细辛	栽培	T2	陕西洛南	1996-06
Z3	北细辛	栽培	T3	辽宁本溪	1996-06
Z4	北细辛	栽培	T4	辽宁本溪	1996-06
Z5	汉城细辛	栽培	T5	辽宁本溪	1996-06
Z6	北细辛	栽培	T6	辽宁凤城	1996-06
Z7	北细辛	栽培	T7	辽宁本溪	1996-06
Z8	华细辛	野生	T8	四川城口	1997-06
Z9	华细辛	野生	T9	湖北神农架	1997-06
Z10	华细辛	野生	T10	四川巫溪	1997-06
Z11	汉城细辛	野生	T11	吉林抚松	1997-06
Z12	北细辛	栽培	T12	吉林抚松	1997-06
Z13	北细辛	栽培	T13	吉林柳河	1997-06
Z14	北细辛	栽培	T14	黑龙江五常	1997-06
Z15	北细辛	栽培	T15	黑龙江牡丹江	1997-06

2 方法与结果

- 2.1 药材样品:分别取完整植株,用清水洗净表面

* Address: Zhou Changzheng, Beijing Institute of Chinese Materia Medica, Beijing

周长征 男,1969年生,1998年在北京中医药大学中药学院获医学博士学位。现任北京中药科学研究所副所长,北京中药新药中试基地负责人。现在主要从事与中药新药研究相关的各项工作。曾获世界首次创新医学大会优秀论文二等奖,北京药学会 1999年度优秀科技论文二等奖。已发表论文 10余篇。

泥土后,以蒸馏水去离子水分别快速淋洗 3遍,于 60℃烘箱中烘干,用玛瑙乳钵研成粉末状。准确称取 1g 样品,置瓷坩埚内,加 4 mL 硝酸(1:1),电加热板上硝化 2h,挥掉过量硝酸。500℃灰化 3h,放冷。加 10 mL 盐酸(1:1)溶解灰分。定量转入 50 mL 容量瓶中定容(有少量沉淀,液体稍浑浊)。定量滤纸过滤,取 10 mL 于刻度试验管中送检。结果见表 2

2.2 土壤样品:取干燥土样若干,在瓷盘上压碎。准确称取 10 g 土样,置 100 mL 具塞锥形瓶中,加入 50 mL 0.1 mol/L HCl 30℃恒温振荡 1h,定量滤纸过滤。取 10 mL 滤液于刻度试管中,送检。结果见表 2

3 讨论与结论

3.1 细辛道地药材的微量元素特征:道地药材的研究中目前最迫切需要解决的科学问题是要研究道地药材好的标准和特征。鉴于微量元素的特殊作用,建立道地药材的化学特征——化学指纹图谱时也不应忽视微量元素。为此,我们将道地药材所含微量元素的均值与细辛属植物微量元素含量的均值及 Bowen 值^[3]进行了比较。发现细辛道地药材微量元素含量的值比细辛属均值高 5 倍以上的是 V Li Sn 3 种元素,比 Bowen 值高 5 倍以上的是 Fe Co Cr V Ti Li Be Cu Sn As Sb Bi 11 种元素。上述元素的含量较高,可以做为细辛道地药材的化学特征之一。

15 个细辛道地药材样品 Zn/Cu 比值的平均值为 5.3(与米秋雯、杨春澍的结果一致),陆生被子植物 Zn/Cu 比值的平均值为 11.4,是细辛道地药材的 2.2 倍。较低的 Zn/Cu 比值也是细辛道地药材的化学特征之一。此外,药用植物通过调节体内代谢机制而具有选择吸收和富集某种微量元素的能力。为掌握细辛道地药材的富集特性,我们计算了各样品的元素富集系数(富集系数=药材中某元素的含量/土壤中某元素的含量)。发现细辛道地药材对 Ti Li K B P 等元素有特别的富集能力(富集系数 > 10),这也可以做为细辛道地药材的化学特征之一。

3.2 细辛的药理活性与道地药材的微量元素特征关系:现代药理实验证明,细辛有解热、镇痛、抗炎以及较强的心血管系统作用。将细辛的药理活性与细辛道地药材中含量较高的几种微量元素的生理活性进行比较^[4,5],可初步推测,细辛的解热、镇痛作用可能和细辛中较高的 Fe B 含量有关;细辛的抗炎作用可能和 Ga Co Sn 的含量较高有关;细辛对心血管系统的作用可能与 Cr Ga B Li 含量及较低的 Zn/Cu 比值有关,因为按 Zn/Cu 比值假说,高锌低

铜的饮食会干扰胆固醇的正常代谢而导致冠心病。

3.3 影响细辛道地药材中微量元素含量的因素

3.3.1 遗传因素:米秋雯根据其对细辛属植物微量元素含量的研究发现,植物亲缘关系愈近,所含微量元素状况愈相近^[2]。我们发现,华细辛组植物微量元素含量与 Bowen 值的差异较大,华细辛组与细辛属的差异次之,华细辛组内各种之间的差异最小。本研究的结果进一步证实了植物亲缘关系与其所含微量元素的一致性。植物生理学的研究证实,遗传因素可以通过调节体内代谢机制来选择吸收和积累微量元素,从而造成植物体内微量元素含量随种质不同而不同。总之,实验结果显示种质是影响细辛道地药材微量元素含量的主要因素。

3.3.2 土壤:土壤是植物微量元素的直接供体,在影响药材微量元素的诸多环境因子中,土壤是最直接的。为研究生境土壤的微量元素状况对细辛道地药材中微量元素含量的影响,我们计算了各种元素在药材中的含量与在土壤中含量的相关系数。在所测定的 31 种元素中,17 种元素呈正相关,其中 7 种元素有较显著的相关性($P < 0.05$),其余 14 种元素呈负相关。植物生理学认为,在生理条件下,活细胞都能从周围环境中选择吸收对自身有用的分子或离子,当植物对某些元素需求量较高,而土壤中含量较低时,该元素在植物体中的含量与在土壤中的含量往往相关系数较高;反之,当植物对某些元素需求量较少而土壤中的含量又相对较高时,往往相关系数较小,甚至呈负相关^[6]。也就是说植物不会随土壤中某元素浓度的增高而无节制地被动吸收该元素,而是主动与被动相结合地有选择吸收。植物的这种选择性往往最终是由遗传因素决定的,也就是说土壤对植物药中微量元素含量的影响是受种质制约的。

3.3.3 其他因素:根据植物生理学的理论,植物对无机元素的吸收状况除与遗传和土壤因素相关外,还随着其他环境条件的变化而不同,温度、湿度、土壤粒度和通气状况、溶液浓度和 pH 值等影响最为明显^[6]。此外,药材中一种元素的吸收、蓄积,还往往与其他微量元素的状况密切相关^[7]。有时,取样等其他偶然因素也能使我们的测得值与真实值有较大的差异。各细辛道地药材样品及生境土壤中微量元素含量有种内差异大于种间差异的现象。产生这种现象的原因可能和取样等偶然因素有关,也可能和各样品特异的遗传或环境因素有关。但作者认为均值更能代表细辛道地药材的总体特征。

3.4 细辛道地药材的形成原因初探:道地药材是遗

表2 各药材样品及生土壤的微量元素含量(μg/g)

	Z1	Γ1	Z2	T2	Z3	T3	Z4	T4	Z5	T5	Z6	T6	Z7	T7	Z8	T8	Z9	T9	Z10	T10	Z11	T11	Z12	T12	Z13	T13	Z14	T14	Z15	T15
Fe	315.4	130.8	911.7	191.2	605.7	136.4	1414	123.6	629.7	172.7	655.2	63.12	755.7	174.4	286.3	57.84	915.6	29.88	294.8	30.73	602.6	34.97	996.5	45.13	970.6	45.47	482.7	72.60	473.2	72.85
Co	1.350	1.770	1.300	1.455	0.900	1.000	3.000	1.290	1.600	1.490	1.100	1.290	1.150	1.540	0.290	0.369	0.645	0.035	18.15	0.365	0.48	0.1545	3.250	0.3490	1.785	0.344	3.325	1.498	1.85	1.572
Ni	0.350	0.852	16.05	0.850	1.650	0.775	3.900	1.535	1.550	1.125	3.100	0.640	1.000	1.215	1.395	0.377	1.595	0.855	3.310	0.7535	6.165	0.2030	13.13	0.458	10.31	0.4005	8.340	2.418	6.075	2.264
Cu	5.100	1.160	8.450	3.485	3.550	2.970	13.40	1.970	11.60	4.770	4.500	0.965	7.800	4.915	8.115	0.2765	19.14	0.331	13.54	0.6190	18.72	0.5960	28.19	0.7605	23.17	0.748	19.42	2.038	14.31	2.239
Ag	1.000	0.985	0.850	1.050	0.450	1.005	1.400	0.705	2.800	1.005	1.000	0.490	1.300	1.030	4.990	0.2690	11.94	1.770	13.56	1.640	11.02	2.128	16.45	2.316	8.235	2.299	10.54	1.389	6.570	2.085
Au	15.75	8.500	32.55	9.375	26.45	8.600	47.65	9.040	29.60	10.67	29.20	4.505	35.00	10.80	23.60	3.749	38.98	0.1035	58.07	2.009	34.03	2.802	49.71	4.543	39.57	4.466	22.94	7.135	19.63	6.455
Mn	77.00	275.4	105.5	18.34	85.65	102.7	110.2	279.4	60.65	181.9	85.65	121.6	70.70	191.5	37.51	106.4	90.83	8.460	42.84	82.60	108.0	102.6	165.4	123.3	161.2	123.6	87.55	143.6	82.23	142.7
Cr	1.450	0.400	2.550	0.735	2.000	0.625	3.800	0.850	2.400	0.820	2.000	1.130	2.300	0.845	0.820	0.1275	3.130	0.1265	4.825	0.5170	3.100	0.1215	21.37	0.1570	17.16	0.1555	4.430	0.5985	1.51	0.5895
V	6.150	2.750	11.85	3.000	10.45	2.511	12.90	2.060	12.20	2.990	11.65	1.495	12.45	3.020	14.71	3.481	13.79	1.451	25.63	4.318	13.07	3.764	33.93	4.888	22.50	4.812	27.44	5.550	15.76	5.665
Ti	23.83	1.810	51.75	2.040	21.92	1.570	81.00	0.925	42.73	1.490	33.57	0.705	25.50	2.680	24.47	1.196	52.71	1.341	33.34	1.349	50.11	2.236	71.15	2.805	64.31	2.729	41.67	6.668	35.49	2.068
Zn	378.4	14.08	113.8	11.74	42.25	4.315	45.65	3.960	39.40	16.62	91.40	3.295	30.65	22.52	19.44	4.509	7.165	0.539	26.38	4.394	23.79	2.451	72.75	5.605	65.34	5.590	52.40	13.62	46.19	13.63
Cb	0.300	0.305	0.500	0.135	0.600	0.135	0.600	0.160	0.650	0.165	1.150	0.135	0.650	0.175	0.2250	0.194	0.24	0.0895	0.695	0.3375	0.415	0.1985	0.945	0.2800	0.610	0.2765	0.735	0.1835	0.39	0.195
Li	2.950	0.095	0.950	0.155	7.250	0.230	31.60	0.085	41.10	0.125	2.000	0.040	14.00	0.110	4.020	0.088	16.65	0.150	4.745	0.053	2.590	0.0625	9.080	0.0860	8.230	0.0695	12.97	0.4670	12.28	0.486
Na	992.0	30.38	630.0	74.96	73.45	5.215	381.9	8.440	467.8	15.86	475.2	7.070	109.5	10.75	226.6	63.26	20.55	33.01	237.3	39.26	136.8	60.45	318.2	39.32	89.65	39.61	457.7	48.69	233.5	50.40
K	4758	140.3	4208	62.80	3918	41.55	7372	53.30	3367	89.80	4997	123.3	3053	85.80	4833	>1000	5258	141.1	507.5	273.1	4843	305.3	1761	316.7	1468	316.5	6190	129.6	5898	128.8
Be	0.200	0.160	0.850	0.275	0.650	0.500	1.250	0.475	0.700	0.510	0.700	0.325	0.850	0.530	0.115	0.0405	0.3350	0.1010	0.185	0.0545	0.230	0.0315	0.435	0.0435	0.37	0.044	0.310	0.4035	0.245	0.4075
Mg	961.6	385.5	1676	303.8	1371	320.8	1859	237.1	1621	290.2	1057	203.1	1779	294.5	876.3	710.4	875.8	455.4	896.5	639.0	936.8	515.0	3230	676.0	3174	670.5	1664	439.4	1635	439.6
Ca	3423	407.4	2797	416.1	3365	412.8	3809	413.5	3602	415.7	3227	407.3	3512	415.9	2793	>1000	2792	>1000	2862	>1000	3812	>1000	8755	>1000	8605	>1000	4830	>1000	4724	>1000
Sr	2.400	19.26	22.05	7.010	17.55	19.70	44.65	10.59	16.20	9.360	30.85	6.720	17.55	9.530	15.75	15.29	15.71	13.00	16.39	8.195	39.98	36.59	68.25	44.15	66.62	44.26	47.17	24.35	46.16	24.39
Ba	31.80	59.95	22.10	26.09	7.000	67.05	50.60	70.40	45.62	64.15	59.65	35.43	64.45	65.60	13.31	12.81	13.32	7.485	14.68	19.94	44.83	6.320	68.55	58.55	66.09	58.80	127.00	82.40	125.9	82.50
B	11.50	2.755	14.05	0.745	1.355	0.325	29.60	0.380	15.00	1.015	113.65	0.285	15.65	0.800	10.51	2.090	10.80	0.7115	11.73	2.915	120.31	4.159	32.76	4.023	31.01	4.101	21.28	2.955	20.52	2.883
Al	935.6	554.5	898.1	761.5	778.6	731.9	1872	>1000	1023	727.5	1206	>1000	998.1	757.9	768.2	79.29	765.7	8.982	832.5	895.0	1209	44.55	2190	59.45	2105	59.85	1108	831.5	1047	830.0
Ca	1.900	3.975	2.750	3.380	2.850	2.995	5.950	2.450	5.700	3.580	4.350	1.710	5.150	3.810	4.330	2.229	3.990	2.369	16.55	3.176	4.750	4.436	21.96	4.983	11.49	4.890	16.14	3.698	4.370	3.740
Su	2.700	1.175	3.350	1.505	3.050	1.410	6.950	2.220	3.950	1.555	3.650	2.765	4.250	1.600	1.915	0.872	3.405	0.556	3.83	1.276	1.440	0.3305	6.135	0.4565	4.460	0.4115	4.350	1.280	2.795	1.286
Pb	3.550	6.420	4.350	19.61	4.650	4.290	7.350	5.120	5.700	6.135	6.100	6.205	6.850	6.500	2.22	0.208	6.200	0.740	13.34	2.259	3.270	0.844	17.13	0.8535	6.790	0.841	12.69	4.157	2.225	4.182
P	596.15	232.0	1700	342.7	1778	17.71	2816	20.32	1988	70.69	2473	18.59	1806	70.65	471.4	193.2	668.4	7.859	479.4	7.865	751.9	11.49	2018	20.01	1996	19.79	2477	76.150	2478	77.50
As	8.750	3.180	16.85	4.430	9.550	4.205	17.80	6.630	18.25	4.345	16.15	8.320	18.15	4.625	15.58	1.191	28.91	0.5125	26.39	4.468	17.06	1.953	33.82	1.939	24.55	1.847	23.20	7.310	12.05	8.275
Sb	10.95	4.190	14.55	6.200	13.45	5.940	24.95	8.240	18.25	6.090	16.35	10.64	18.9	6.565	4.280	0.373	9.385	0.852	17.35	3.483	5.515	0.725	25.35	1.695	12.53	1.660	21.06	3.564	5.975	2.045
Ba	11.23	0.540	2.700	0.625	2.050	0.620	3.250	0.600	3.250	0.585	3.700	0.300	3.500	0.640	15.94	1.751	0.98	1.585	9.54	2.858	11.91	1.656	14.74	3.172	11.25	2.705	30.94	2.505	25.31	1.394
Mu	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Pt	10.96	1.965	19.15	3.720	12.25	4.330	22.25	4.120	16.15	4.740	14.10	4.790	15.75	3.750	7.600	4.641	17.85	3.806	6.350	9.725	9.35	2.261	27.20	3.876	24.35	3.556	25.37	2.012	23.55	1.520
Pd	14.20	2.230	7.800	2.770	13.10	3.245	23.25	1.850	27.65	2.560	19.25	1.025	18.40	2.555	17.01	4.325	11.05	0.816	14.95	3.830	6.365	2.985	19.34	4.480	16.83	3.450	11.06	10.36	9.725	1.120

传因素、生态环境和人文因素综合作用的结果,根据各种因素对道地药材形成的贡献大小,有人将道地药材的形成模式分为生境主导型、种质主导型、技术主导型、传媒主导型以及多因子关联决定型^[8]。本研究的结果表明,遗传因素是影响细辛道地药材微量元素含量的内在因素,也是主要因素。从微量元素的角度来看,遗传因素是细辛道地药材形成的主要影响因素。此外,土壤等生态环境条件是构成道地药材最重要的外在条件,虽然这些外在条件在某些情况下起着关键的作用,但这些外在条件是在优良种质的基础上通过对药用植物内在基因的表达及某些生理生化反应施加影响而起作用的,是道地药材形成的外因,是次要因素。综上所述,从微量元素的角度来看,细辛道地药材的形成模式可能是以种质为主导的多因子关联决定型。

3.5 细辛道地药材中的重金属和砷盐含量:对重金属和砷盐的检测,国际国内均提到议事日程,面临我国开放改革的大好形势,若在药品质量的要求上与国外更好接轨,必须要重视质量标准的提高,检查项中重金属与砷盐为其内容之一,许多国家均有具体质量要求。如对砷、铜、铅、汞,新加坡的要求依次为 5, 150, 20, 0.5 $\mu\text{g/g}$, 马来西亚为 6, 20, 10, 0.5 $\mu\text{g/g}$, 香港砷限量为 10 $\mu\text{g/g}$ ^[9]。我国对中药材中铅和砷

的含量限度尚无明确而具体的规定,根据国内现有资料,一般要求中药材中铅的含量 < 20 $\mu\text{g/g}$, 砷的含量 < 10 $\mu\text{g/g}$ 。

从表 2 中可知,细辛道地药材中铅的含量在 2.22~ 17.13 $\mu\text{g/g}$ 之间,平均 6.83 $\mu\text{g/g}$; 砷的含量在 8.75~ 33.82 $\mu\text{g/g}$ 之间,平均 19.12 $\mu\text{g/g}$ 。铅的含量虽高于 Bowen 值 (2.7 $\mu\text{g/g}$),但各样品均不超标 (20 $\mu\text{g/g}$); 而砷的含量不仅远高于 Bowen 值 (0.2 $\mu\text{g/g}$),而且多数样品超标 (10 $\mu\text{g/g}$)。作者认为在栽培药材前,有必要先检测土壤中的重金属和砷盐含量;此外,在药材上也不能喷施含重金属和砷盐的农药,以控制药材中重金属和砷盐含量。

参考文献

- 1 米秋雯,等. 中国药学杂志, 1990, 25(3): 173
- 2 米秋雯,等. 中国药学杂志, 1989, 24(12): 712
- 3 Bowen H J M. Trace elements in biochemistry. Academic Press, London and New York, 1966 260
- 4 王 夔主编. 生命科学中的微量元素(第二版). 北京: 中国计量出版社, 1996 132
- 5 孔祥瑞编. 必需微量元素的营养、生理及临床意义. 合肥: 安徽科学技术出版社, 1982 86
- 6 刘钟栋主编. 植物生理学. 北京: 高等教育出版社, 1989 201
- 7 范俊安,等. 中药材, 1991, 14(1): 3
- 8 肖小河,等. 中国中药杂志, 1995, 20(6): 323
- 9 王北婴主编. 中国新药研制与申报. 北京: 中国中医药出版社, 1995 152

(1999-12-03 收稿)

农杆菌介导的 GUS 基因在枳壳中的转移

广州中医药大学中药学院 (510405) 贺 红*
广西林业科学院 韩美丽

摘 要 用枳壳 *Poncirus trifoliata* Raf. 实生苗的上胚轴为材料,探索以根癌农杆菌介导的 GUS 基因在枳壳中的转移,结果表明:抑菌剂选择头孢霉素较好;卡那霉素作为选择试剂,浓度为 50 mg/L;外植体与农杆菌共培养时间以 2~ 3 d 为宜。GUS 基因瞬时表达检测,80% 的外植体呈阳性反应;GUS 基因稳定表达检测,抗性植株中,GUS 反应呈阳性所占比例为 70.0%。

关键词 枳壳 农杆菌 GUS 基因

A Study on the *Agrobacterium*-mediated GUS Gene Transfer to Trifoliolate Orange (*Poncirus trifoliata*)

College of Chinese Materia Medica, Guangzhou University of TCM and Chinese Materia Medica (Guangzhou 510405)

He Hong

Guangxi Academy of Forestry Han Meili

* Address: He Hong, College of Chinese Materia Medica, Guangzhou University of Traditional Chinese Medicine and Matenia Medica, Guangzhou

贺 红 女, 33 岁, 1997 年毕业于华南师范大学生物系, 获理学博士学位。现为广州中医药大学中药资源室副研究员。长期从事植物细胞工程方面的研究工作, 作为主要成员, 参加了国家自然科学基金及香港 Croucher 基金等课题的研究, 现主持广东省自然科学基金博士启动项目。目前主要研究方向为中药生物工程。发表论文 20 余篇。