

## 藏药珠西的化学成分与结构分析

李 岑<sup>1,3</sup>, 桑 老<sup>2</sup>, 楞本才让<sup>2</sup>, 夏振江<sup>1,3</sup>, 杜玉枝<sup>1</sup>, 魏立新<sup>1\*</sup>

1. 中国科学院西北高原生物研究所, 青海 西宁 810008
2. 甘肃省藏医药研究院, 甘肃 合作 747000
3. 中国科学院研究生院, 北京 100049

**摘 要** 采用 X 射线荧光(XRF)、电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)和 X 射线衍射(XRD)对不同来源藏药珠西中的元素成分和结构组成进行测定, 以期揭示其药理作用的物质基础。XRF 和 ICP-OES 分析结果表明, 藏药珠西中主要元素为 Fe, S 和 O, 及少量的 Si, Na, Mg, Al, K, Ni, Ca, Ti 等元素。XRD 分析表明, 藏药珠西中主要存在立方晶系 FeS<sub>2</sub>, 此外还含有少量的斜方晶系 Fe<sub>3</sub>O(OH)等。通过 XRF, ICP-OES 和 XRD 分析, 获得了藏药珠西的化学成分和结构组成基本数据, 为其药理作用物质基础的揭示和质量标准的制定提供了科学依据。

**关键词** 珠西; 自然铜; 佐太; X 射线荧光; 电感耦合等离子体发射光谱; X 射线衍射

**中图分类号:** R282.5 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2012)06-1671-03

### 引 言

珠西是一种藏医常用的矿物类药材, 其味涩, 性微温, 具有补脑、排引黄水, 益肝胆等功效, 主要用来治疗脑部损伤、黄水病、肝胆等疾患<sup>[1-4]</sup>。珠西还是炼制珍宝藏药——佐太所必需的重要原料之一。藏药珠西在中药中称为自然铜, 中医认为其具有破积聚、疗折伤、续筋骨、散瘀排脓等功效, 是治疗骨科创伤的要药<sup>[5, 6]</sup>。由此可见, 藏药珠西在不同民族的传统医药中都占有很重要的地位。目前, 关于藏药珠西的研究较少, 迫切需要对其进行多角度深入研究, 揭示其治疗疾病的科学内涵, 促进民族医药现代化研究与发展。

采用现代理化分析技术——X 射线荧光(XRF)、电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)和 X 射线衍射(XRD)等方法, 对不同来源藏药珠西中的元素成分和结构组成进行分析, 以期获得精确数据, 为阐明其药学效应物质内涵和科学指导其用药提供依据。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器与试剂

X 射线荧光光谱仪(型号: Axios PW4400, 荷兰帕纳科

公司), 电感耦合等离子体发射光谱仪(型号: iCAP 6500 DUO, 美国热电公司); X 射线衍射仪(X per Pro 型, PANalytical); AG135 精密天平(瑞士, Mettler-Toledo 公司)。

藏药珠西样品共 2 批, 均由甘肃省藏医药研究院提供, 分别收集自西藏藏医学院藏药厂(1<sup>#</sup>)和西藏自治区藏药厂(2<sup>#</sup>), 并经藏医药专家旦科老师鉴定为藏药珠西。HCl(GR, 36.5%, 华北特种化学试剂有限公司), HNO<sub>3</sub>(GR, 65%, 华北特种化学试剂有限公司), HClO<sub>4</sub>(GR, 70%, 天津市鑫源化工有限公司)。

#### 1.2 仪器工作条件

XRF 工作条件: Rh 靶; 最大功率 4 kW(60 kV, 125 mA); IQ+ 无标样分析软件; 全程扫描; ICP-OES 工作条件: IF 功率为 1 150 W; 雾化器流量为 0.55 L·min<sup>-1</sup>; 辅助器流量为 0.5 L·min<sup>-1</sup>; 分析泵, 50 r·min<sup>-1</sup>; XRD 工作条件: Cu 靶; 波长为 0.154 06 nm; K(α1) 为 40 kV, 30 mA; 扫描方式, 连续。

#### 1.3 样品预处理

称取不同来源珠西样品适量, 研细, 过 200 目筛, 经真空干燥后, 分别进行 XRF 和 XRD 分析。

称取不同来源珠西样品 0.5 g, 放入聚四氟乙烯坩埚内, 盐酸-硝酸-高氯酸体系消解, 定容至 250 mL, 进行 ICP-OES 分析。

收稿日期: 2011-11-21, 修订日期: 2012-02-25

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划项目(2007BAI48B02)资助

作者简介: 李 岑, 1985 年生, 中国科学院西北高原生物研究所博士研究生 e-mail: licen\_601@126.com

\* 通讯联系人 e-mail: lxwei@nwiph.cas.cn

## 2 实验结果

### 2.1 元素分析

XRF 和 ICP-OES 元素分析表明, 两批珠西样品中主要元素为铁 Fe, S 和 O, 此外还含有少量 Si, Na, Mg, Al, K, Ni, Ca, Ti 等元素, 结果见表 1。

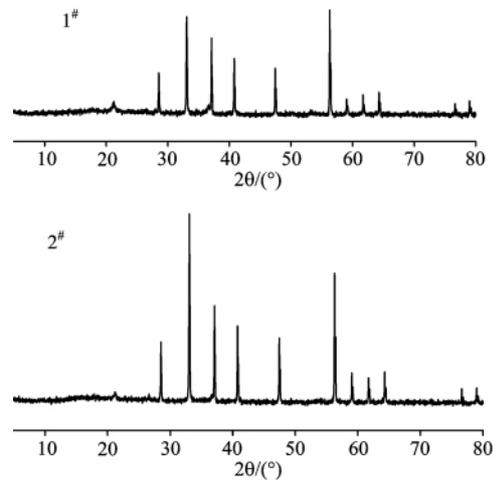
**Table 1 Results of elements in tibetan medicine Zhuxi by XRF and ICP-OES/%**

元素	XRF		ICP-OES	
	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>
O	26.936	14.081	—	—
Na	0.454	0.106	0.12	0.12
Mg	0.154	—	0.13	0.062
Al	0.976	0.427	0.23	0.045
Si	2.892	1.381	2.89	1.38
S	16.894	25.646	16.89	25.65
K	0.197	0.066	0.11	0.03
Ca	0.129	0.045	0.16	0.06
Ti	0.158	0.197	—	—
Fe	38.469	42.654	55.17	62.12
Co	—	0.012	—	—
As	—	0.147	—	0.17
Ba	0.051	—	0.047	0.0036
Rn	—	0.023	—	—
Hg	0.033	—	—	—
Ni	0.01	0.01	0.027	0.029
Ag	—	—	0.0016	0.0025
Cr	—	—	0.0036	0.0022
Cu	—	—	0.0014	0.0019
Mn	—	—	0.0016	0.0014
Sb	—	—	1.15	0.12
Pb	—	—	0.0079	0.0079
Sr	—	—	0.0039	0.00076
Zn	—	—	0.0047	0.01
TiO <sub>2</sub>	—	—	0.014	0.016

Note: “—” means the content below the limit of detection

### 2.2 结构分析

XRD 结构分析表明, 1<sup>#</sup> 珠西样品主要含有立方晶系 FeS<sub>2</sub> (空间群为 Pa-3, d-spacing 为 3.128, 2.706, 2.421, 2.211, 1.916, 1.806, 1.633, 1.564, 1.502, 1.448, 1.277, 1.243 和 1.212) 及少量斜方晶系 Fe<sub>3</sub>O(OH) (空间群为 Pb-nm, d-spacing 为 4.980, 4.180, 3.380, 2.580, 2.520, 2.490, 2.452, 2.252, 2.192, 2.009, 1.920, 1.721, 1.694, 1.661, 1.606, 1.564, 1.509, 1.453, 1.392, 1.317, 1.264 和 1.241), 2<sup>#</sup> 珠西样品主要含有立方晶系 FeS<sub>2</sub> (空间群为 Pa-3, d-spacing 为 3.128, 2.706, 2.421, 2.211, 1.916, 1.806, 1.633, 1.564, 1.502, 1.448, 1.314, 1.243 和 1.212), 此外还有微量的未知衍射信号, 可能还存在其他物质, 结果见图 1 和表 2。



**Fig 1 Spectrum of Tibetan medicine Zhuxi by XRD**

Note: 1<sup>#</sup> and 2<sup>#</sup> are the samples of the Company of Tibetan Medicine of Tibetan Traditional Medical College and the Company of Tibetan Medicine of Tibetan Autonomous Region, respectively

**Table 2 Determination results of component forms in Tibetan medicine Zhuxi by XRD**

Sample	Component name	Chem. Formula	Score	Semi Quant/%
1 <sup>#</sup>	Fool's gold	FeS <sub>2</sub>	89	—
	Goethite	Fe <sub>3</sub> O(OH)	30	—
2 <sup>#</sup>	Fool's gold	FeS <sub>2</sub>	90	—

Note: XRD can't detect the amounts of components in 1<sup>#</sup> and 2<sup>#</sup> samples

## 3 讨论

珠西是一种常用的矿物类藏药材, 《晶珠本草》记载, 珠西“紫色带黄色石块, 状呈四方体, 断面里外质同”, 具有“补脑, 托引黄水”等功效。《甘露本草明镜》记载, 珠西“为紫黑色, 四方体石块, 大小不定, 其内外颜色呈紫黑色, 初期附着于其他石块上, 经多年成熟后, 自然脱落下来”, 主要用来治疗脑部损伤、黄水病及肝胆炎症等疾患。《新修晶珠本草》和《藏药志》等记载其基原为硫化物类矿物黄铁矿。

元素分析表明, 藏药珠西主要元素为 Fe, S 和 O, 还含有人体生理必需元素或有益元素 Fe, Na, Mg, Al, K, Ca, Co, Cu, Mn, Ni, Zn, Ti 等, 同时也含有 Hg, Pb, As, Cr, Sb 等有害元素, 这些有害元素即使少量也可能引起机体中毒。因此, 珠西入药时, 应该借助炮制或相应物理化学等手段, 避除其中的有害元素, 充分利用有益元素。

结构分析表明, 藏药珠西中存在的主要物相为 FeS<sub>2</sub>, 此外还有少量的褐铁矿 Fe<sub>3</sub>O(OH) 等, 推测 Fe<sub>3</sub>O(OH) 可能为黄铁矿 FeS<sub>2</sub> 风化侵蚀所致。

现代药理研究表明<sup>[7-11]</sup>, 珠西(自然铜)可显著提高骨痂中的铁、铜等元素的含量及骨折组织钙、磷水平的含量, 并促进实验性骨折提前愈合, 有明显的成骨效果。另外, 珠西

(自然铜)对供试的多种病原性真菌均有不同程度的抑制作用,尤其对石膏样毛癣病,土曲霉菌等丝状真菌作用较强。

本研究利用现代理化分析手段,获得了藏药珠西化学成分和结构组成的基础数据,为其药理学效应物质基础的揭示和

质量标准的制定提供科学依据;还提示民族医药工作者应辩证地认识民族药物治疗与致病的关系,合理使用药物,在充分发挥治病作用同时,尽量减少毒性。

## References

- [ 1 ] De'u dMar dge bShes bstan 'dzin Phun tshogs(帝玛尔·丹增彭措). Crystal Materia(晶珠本草). Shanghai: Shanghai Science and Technology Press(上海:上海科学技术出版社), 1986. 39.
- [ 2 ] LUO Da-shang(罗达尚). New Repair Crystal Materia(新修晶珠本草). Chengdu: Sichuan Science and Technology Press(成都:四川科学技术出版社), 2004. 82.
- [ 3 ] Northwest Institute of Plateau Biology, Chinese Academy of Sciences(中国科学院西北高原生物研究所). Zangyaozhi(藏药志). Xining: Press of Qinghai People(西宁:青海人民出版社), 1991. 556.
- [ 4 ] The Editorial Committee of Chinese Materia Medica of State Administration of Traditional Chinese Medicine(国家中医药管理局《中华本草》编委会). Chinese Materia Medica · Tibetan Medicine Volume (中华本草·藏药卷). Shanghai: Shanghai Science and Technology Press(上海:上海科学技术出版社), 2002. 26.
- [ 5 ] Pharmacopoeia Committee of Healthy Ministry of the People's Republic of China(中华人民共和国卫生部药典委员会). Chinese Pharmacopoeia, 2010. I (中国药典 2010 年版,一部). Beijing: The Medicine Science and Technology Press of China(北京:中国医药科技出版社), 2010. 95.
- [ 6 ] LI Shi-zhen(李时珍). Compendium of Materia Medica, Volume One(本草纲目,上册). Beijing: Hua Xia Press(北京:华夏出版社), 2002. 331.
- [ 7 ] LIU Jin, ZHANG Xue-hua(刘进,张雪华). Journal of Clinical Stomatology(临床口腔医学杂志), 1997, 13(4): 224.
- [ 8 ] ZHANG Ke-qin, LIU Xiang-xiu, LI Rui-zong(张克勤,刘湘秀,李瑞宗). Chinese Journal of Surgery(中华外科杂志), 1962, 10(5): 305.
- [ 9 ] ZHAO Li-ping, FANG Shao-xin(赵利平,房少新). Journal of Traditional Chinese Veterinary Medicine(中兽医医药杂志), 2003, (3): 39.
- [ 10 ] HE Zan-hou, LIU Qing-si(何赞厚,刘庆思). Journal of Guangzhou University of Traditional Chinese Medicine(广州中医药大学学报), 1998, 15(4): 278.
- [ 11 ] GUAN Hong-quan(关洪全). Pharmacology and Clinics of Chinese Materia Medica(中药药理与临床), 1994, 10(6): 20.

## The Chemical and Structural Analysis of Tibetan Medicine *Zhuxi*

LI Cen<sup>1,3</sup>, Sang-lao<sup>2</sup>, Leng-bencairang<sup>2</sup>, XIA Zhen-jiang<sup>1,3</sup>, DU Yu-zhi<sup>1</sup>, WEI Li-xin<sup>1\*</sup>

1. Northwest Institute of Plateau Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China

2. Gansu Province Academy of Tibetan Medicine, Hezuo 747000, China

3. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

**Abstract** *Zhuxi* is a mineral medicine widely used in traditional Tibetan medicine throughout history. However, the bioactive component in *Zhuxi* still remains unclear. In order to enunciate the material basis of its pharmacological activity, the present research has determined the chemical component and structure of *Zhuxi*. X-ray fluorescence spectroscopy (XRF), inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES) and X-ray diffraction (XRD) were utilized to assay two samples of *Zhuxi*. XRF and ICP-OES analysis indicated that the main elements in *Zhuxi* are Fe, S and O, also containing some minor elements, such as Si, Na, Mg, Al, K, Ni, Ca, Ti and so on. XRD analysis suggested that the main crystal compound in *Zhuxi* is FeS<sub>2</sub> (Cubic, Pa-3), also existing a few of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(OH)(orthorhombic, Pbnm) and other some unknown compounds. These studies has highlighted the potential the element components and compound structures of *Zhuxi*, so it may be a good starting point for exploring the material basis of its pharmacological activity.

**Keywords** *Zhuxi*; Pyrite; Zuotai; Crystal system; XRF; ICP-OES; XRD

\* Corresponding author

(Received Nov. 21, 2011; accepted Feb. 25, 2012)