

2 讨论

由于甲胺磷、敌敌畏未达到基线分离,故未计算最低检出限和定量限;其余各色谱峰的分离度均符合要求,精密度、检测限、线性均达到农药痕量分析的要求。按照国家食品安全标准中有机磷类农药最大残留限量(GB2763-2005)的规定:甲胺磷、对硫磷、甲基对硫磷、久效磷不得检出,敌敌畏、乙酰甲胺磷、乐果、马拉硫磷、杀扑磷、二嗪农、乙硫磷、氧化乐果的限量分别为0.2、0.5、0.2、0.5、2.0、0.2、0.5、0.05 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。川白芷药材不合格样品的总数为22个,占总样品数的57.89%。由数据可知:川白芷药材受有机磷类农药污染严重,可能是药农在种植过程中大量使用或药材在储存运输过程中防虫不规范使用所致。因此,必须严格执行GAP的相关规定,尽量采取生物防治法防治病虫害,规范川白芷储藏、运输各个环节,避免二次污染,最终从根本上减少和消除

有机磷类农药的污染。实验采用乙酸乙酯冰浴提取、活性炭固相萃取法净化。与液液萃取相比,可有效节约时间和溶剂,减少杂质的引入,对操作者更安全,重复性好。实验发现气相色谱的衬管中的石英棉对有机磷类农药的吸附严重,在不取出的情况下,多数对照品不出峰,因此,实验过程中须将石英棉取出。

参考文献:

- [1] 陈建斌. 毛细管柱气相色谱法测定土壤中有有机磷农药残留[J]. 福建分析测试,2004,13:3.
- [2] 陈家春,贾敏如. 中、美、英、日和欧洲药典中植物药重金属和农药残留量的限量规定及分析[J]. 华西药学期刊,2005,20(6):525-527.
- [3] 李宏宇,戴跃进,张海波,等. 中药川白芷的药理研究[J]. 华西药学期刊,1991,6(1):16-18.
- [4] 中华人民共和国国家药典委员会. 中国药典[M]. 一部. 北京: 化学工业出版社,2005:69.

收稿日期:2010-08-11

商品白附片、黑顺片的质量分析

王治纯,黄勤挽,马逾英*,杨枝中

(成都中医药大学药学院,四川 成都 611137)

摘要: 目的 对商品白附片、黑顺片进行纯度分析,了解其质量现状。方法 水分、灰分、总灰分、生物碱含量的测定采用《中国药典》2010年版附录方法;胆巴残留量的测定采用EDTA滴定法和银量法;各纯度指标间的相关性分析采用SPSS统计软件。结果 通过分析50批样品,有19批水分含量高于现行药典规定的15%,最高为26.77%;总灰分最高为22.59%,最低为1.50%,平均8.23%;酸不溶性灰分最高为1.69%,最低为0.01%,平均0.18%;有13批单酯型生物碱的含量低于现行药典规定的0.01%,最低为0.004%;有12批双酯型生物碱的含量高于现行药典规定的0.02%,最高为0.11%。胆巴的残留量为0.64%~23.45%,正常加工的“清水片”为0.64%~4.64%,平均2.21%;“含胆片”为5.77%~23.45%,平均10.77%。样品的含水量与胆巴残留量有显著的相关性;总灰分与胆巴残留量有高度显著的相关性;酸不溶性灰分、单酯型生物碱、双酯型生物碱含量与胆巴残留量均无相关性。结论 文中方法为附子纯度指标的选择及限量规定提供了参考依据。

关键词: 附子; 纯度; 胆巴; 相关性分析

中图分类号:R28,R917

文献标志码:A

文章编号:1006-0103(2011)05-0486-04

Quality analysis of the commodities Baifupian and Heishunpian

WANG Yi - chun,HUANG Qin - wan,MA Yu - ying*,YANG Zhi - zhong

(School of Pharmacy,Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Chengdu,Sichuan,611137 P. R. China)

Abstract: **OBJECTIVE** To analyse the purity of the commodities Baifupian and Heishunpian,to know about their quantity. **METHODS** The content of water,total ash,acid insoluble ash and alkaloid were examined by the methods of Chinese Pharmacopoeia(edition 2010). EDTA titration and argentometry were used to determine the residual content of danba. SPSS statistical software was utilized to analyse the correlation of impurities. **RESULTS** Though the analysis of 50 batches of samples,the water content of 19 batches were higher than the current pharmacopoeia(15%),with the highest value of 26.77%. The highest,minimum and average value of the total

作者简介:王治纯(1985—),男,河北唐山,正攻读生药学专业的硕士学位。Email: memory_wyc@126.com

* 通信作者(Correspondent author),Email: ma - yuying@126. com

ash were 22.59% ,1.50% and 8.23% ,respectively. The highest,minimum and average value of the acid insoluble ash were 1.69% ,0.01% and 0.18% ,respectively. The content of the monoester – aconitum alkaloids in 13 batches were higher than the current phamacopoeia(0.01%) ,with the lowest value of 0.004% . The content of the diester – aconitum alkaloids in 12 batches were higher than the current phamacopoeia(0.02%) ,with the highest value of 0.11% . The residual content of danba was from 0.64% to 23.45% ,and the qingshuipian(normal processing) contributed from 0.64% to 4.64% with the average of 2.21% . The handanpian contributed from 5.77% to 23.45% with the average of 10.77% . The content of water and danba had great correlation. The content of total ash and danba had highly great correlation. The content of acid insoluble ash ,monoester – aconitum alkaloids ,diester – aconitum alkaloids and danba had no correlation. **CONCLUSION** This research provides the reference for the quality evaluation of *Aconitum carmichaeli*.

Key words: *Aconitum carmichaeli*urity; Danba; Correlation analysis

CLC number: R28,R917 **Document code:** A **Article ID:** 1006 – 0103(2011) 05 – 0486 – 04

附子为著名的川产道地药材具有回阳救逆、补火助阳、散寒止痛的功效。《中国药典》2010 年版收载的附子为毛茛科植物乌头 *Aconitum carmichaeli* Debx. 子根的加工品,其商品规格主要有盐附子、黑顺片、白附片等^[1]。乌头根含总生物碱,主要为剧毒的双酯型生物碱^[2]。附子系加工品,加工过程中需要加入食用胆巴水浸泡以防腐、减毒。黑顺片、白附片规范的加工应在蒸煮、切片后用清水反复浸漂,以除去胆巴并减毒。但近年来随着附子价格走高,很多地方引种栽培,加工炮制不规范,加之有些私人作坊为获取暴利,在加工中人为减少“退水”次数,或加入过量的胆巴以达到增重的目的,致使其纯度和用药安全受到极大的影响。为此,特通过对商品黑顺片、白附片的纯度分析研究,了解其质量现状,并为其质量评价标准中纯度指标的选择及限量规定提供参考依据。

1 实验部分

1.1 仪器与样品

十万分之一电子天平(德国塞多利斯);DRZ – 4 型马弗炉(沈阳市电炉厂)。不同产地、不同药材市场的白附片(B)、黑顺片(H) 共计 50 个批次(表 1)。

1.2 方法与结果

1.2.1 常规检查及生物碱的含量测定^[1] 按 2010 年版《中国药典》附录 IX H 第一法及附录 IX K 中水分、总灰分、酸不溶性灰分测定法测定。按 2010 年版《中国药典》附子项下高效液相色谱法测定单、双酯型生物碱的含量,结果见表 2。

1.2.2 胆巴残留量的检测^[3] 胆巴中主要成分是氯化钙、氯化镁、氯化钾等无机盐类,因此,测定其中 Ca²⁺、Mg²⁺ 和 Cl⁻ 的含量,可间接反映样品中胆巴的残留量。同时测定胆巴的含量来验证检测方法的可行性。

1.2.3 钙镁离子的测定 取约 5 g 样品粉末(过 2 号筛)、约 2 g 胆巴,精密称定,分别置于坩埚中炭化

表 1 白附片、黑顺片的样品来源
Table 1 The source of Baishunpian and heishunpian samples

编号	产地	编号	产地
B1	四川江油	H1	四川江油
B2	四川江油	H2	四川布拖
B3	四川江油	H3	四川安县
B4	四川安县	H4	四川安县
B5	四川安县	H5	陕西汉中
B6	四川布拖	H6	陕西汉中
B7	陕西汉中	H7	安徽亳州药材市场
B8	湖南廉桥药材市场	H8	安徽亳州药材市场
B9	广西玉林药材市场	H9	安徽亳州药材市场
B10	广州清平药材市场	H10	安徽亳州药材市场
B11	成都荷花池药材市场	H21	广州清平药材市场
B12	成都荷花池药材市场	H12	昆明菊花园药材市场
B13	成都荷花池药材市场	H13	四川江油*
B14	昆明菊花园药材市场	H14	四川江油*
B15	四川江油*	H15	四川江油*
B16	四川江油*	H16	四川江油*
B17	河北安国药材市场*	H17	广州清平药材市场*
B18	广西玉林药材市场*	H18	陕西汉中中药材市场*
B19	湖南廉桥药材市场*	H19	广西玉林药材市场*
B20	成都荷花池药材市场*	H20	广西玉林药材市场*
B21	成都荷花池药材市场*	H21	河北安国药材市场*
B22	成都荷花池药材市场*	H22	成都荷花池药材市场*
B23	成都荷花池药材市场*	H23	成都荷花池药材市场*
胆巴	重庆市永川区金丰卤盐厂	H24	成都荷花池药材市场*
		H25	成都荷花池药材市场*
		H26	成都荷花池药材市场*
		H27	昆明菊花园药材市场*

* 为加工中人为减少“退水”次数或人为增重的“含胆片”。

至无烟,然后在 500 ℃ 下灰化 5 h,放冷,残渣中加 10% 盐酸溶解,过滤,滤液移至 50 mL 量瓶中,滤器用 10% 盐酸洗涤,合并洗液与滤液,加 10% 盐酸定容,即得供试品溶液和胆巴溶液。精确移取 3 mL 供试品溶液、1 mL 胆巴溶液,分别置 250 mL 锥形瓶中,加 30 mL 水、10 mL 氨 – 氯化铵缓冲溶液 (pH10),约 0.3 gEBT – NaCl 固体混合指示剂,用 0.05 mol·L⁻¹ 的 EDTA 滴定液滴定。溶液由酒红色变为蓝色即为终点,记录消耗的 EDTA 体积。

1.2.4 钙离子的测定 供试品的制备同“1.2.3”项。精确移取 3 mL 供试品溶液、1 mL 胆巴溶液,分别置 250 mL 锥形瓶中,加 100 mL 水,滴加 0.5 mol·

L⁻¹的盐酸溶液调 pH <4,加入 3 mL 三乙醇胺(1 : 2) 、2 mL 100 g·L⁻¹酒石酸溶液,搅拌下加入 15% KOH 溶液至溶液 pH13,加入约 0.2 g 钙黄绿素、甲基百里香酚蓝、酚酞和硝酸钾的混合指示剂(CMP 混合指示剂) ,用 0.05 mol·L⁻¹的 EDTA 滴定液滴定。溶液绿色荧光消失并呈红色即为终点,记录消耗的 EDTA 体积。

1.2.5 氯离子的测定 取约 5 g 样品粉末(过 2 号

筛) 、约 2 g 胆巴,精密称定,分别置 150 mL 锥形瓶中,加 50 mL 水,称重,超声处理[250 W,50 KHz] 30 min,放冷后用水补足减失的重量,摇匀,过滤,即得供试品溶液和胆巴溶液。精确移取 5 mL 供试品溶液、1 mL 胆巴溶液,分别置 250 mL 锥形瓶中,加 6 mL 水、1 mL 铬酸钾指示剂,用 0.1 mol·L⁻¹硝酸银滴定液滴定,溶液出现砖红色沉淀不消失即为终点。记录消耗的硝酸银溶液体积。

表 2 水分、总灰分、酸不溶性灰分、生物碱、胆巴残留量的检测结果(%)

Table 2 The contents of water,total ash,acid insoluble ash,alkaloids and danba(%)

药材编号	水分	总灰分	酸不溶性灰分	单酯型生物碱	双酯型生物碱	胆巴残留量			
						Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	和值
H1	14.1	6.03	0.10	0.008	0.001	0.74	0.31	1.73	2.78
H2	10.94	2.96	0.29	0.016	0.016	0.96	0.27	0.87	2.10
H3	14.44	1.90	0.07	0.004	0.011	0.75	0.22	0.33	1.30
H4	14.18	3.27	0.20	0.023	0.009	1.04	0.29	0.68	2.01
H5	15.02	2.07	0.24	0.015	0.009	0.61	0.23	0.25	1.09
H6	12.98	1.50	0.21	0.014	0.005	0.51	0.25	0.24	1.00
H7	14.86	4.21	1.07	0.019	0.021	0.60	0.32	0.32	1.24
H8	19.93	3.48	0.74	0.063	0.003	2.04	0.50	0.46	3.00
H9	17.73	3.74	0.47	0.011	0.009	0.54	0.30	0.36	1.20
H10	11.99	1.94	0.58	0.022	0.013	0.30	0.18	0.16	0.64
H11	13.51	3.82	0.77	0.012	0.008	0.45	0.25	0.28	0.98
H12	9.92	3.15	0.40	0.022	0.012	0.44	0.16	0.36	0.96
H13	14.2	9.48	0.11	0.012	0.005	3.19	0.63	3.3	7.12
H14	22.27	15.02	0.21	0.030	0.017	4.27	1.08	4.56	9.91
H15	16.46	17.38	0.19	0.016	0.032	4.80	1.16	3.74	9.70
H16	14.46	11.45	0.26	0.005	0.008	3.81	0.33	3.39	7.53
H17	17.25	10.06	0.23	0.124	0.009	3.46	0.94	3.97	8.37
H18	14.59	8.78	0.19	0.005	0.001	2.78	0.54	2.89	6.21
H19	14.01	9.51	0.16	0.062	0.013	3.02	0.71	3.96	7.69
H20	17.81	19.13	0.18	0.055	0.006	8.32	2.26	12.87	23.45
H21	13.02	8.42	0.19	0.051	0.007	3.01	0.53	2.95	6.49
H22	16.66	19.74	0.18	0.011	0.008	5.89	1.43	6.98	14.30
H23	14.73	7.79	0.16	0.016	0.014	2.60	0.69	2.48	5.77
H24	15.94	17.18	0.29	0.078	0.111	5.70	1.45	7.42	14.57
H25	14.86	12.10	0.18	0.015	0.009	4.19	0.97	3.84	9.00
H26	16.69	10.22	0.20	0.020	0.025	6.70	1.77	4.68	13.15
H27	13.64	9.33	0.14	0.011	0.005	3.28	0.60	3.3	7.18
B1	14.50	6.99	0.07	0.021	0.018	2.47	0.52	1.65	4.64
B2	14.69	5.15	0.05	0.021	0.004	1.78	0.37	1.65	3.80
B3	14.55	4.98	0.03	0.039	0.007	1.66	0.53	1.69	3.88
B4	13.89	4.80	0.06	0.047	0.048	0.87	0.27	0.32	1.46
B5	14.91	2.58	0.04	0.012	0.015	1.01	0.27	0.6	1.88
B6	11.16	2.51	0.32	0.017	0.002	0.71	0.21	0.6	1.52
B7	10.44	1.69	0.19	0.010	0.006	0.37	0.14	0.16	0.67
B8	14.71	1.91	0.01	0.074	0.074	0.75	0.28	0.32	1.35
B9	16.25	3.78	0.15	0.011	0.006	1.25	0.38	2.18	3.81
B10	14.13	5.83	0.13	0.014	0.008	1.78	0.44	2.42	4.64
B11	14.35	5.77	0.21	0.055	0.030	1.85	0.45	2.17	4.47
B12	14.03	2.47	0.04	0.012	0.009	0.98	0.33	0.64	1.95
B13	14.78	4.07	0.04	0.023	0.037	1.49	0.40	1.64	3.53
B14	16.55	2.29	0.13	0.050	0.042	0.82	0.27	0.45	1.54
B15	15.76	8.15	0.08	0.020	0.021	2.75	0.61	3.21	6.57
B16	15.18	11.65	0.22	0.025	0.014	3.29	0.84	4.13	8.26
B17	14.32	8.21	0.13	0.035	0.033	2.92	0.64	3.28	6.84
B18	26.77	19.55	0.11	0.013	0.022	6.55	1.66	9.72	17.93
B19	17.99	21.02	0.07	0.039	0.010	6.76	1.60	9.58	17.94
B20	15.86	12.45	1.69	0.040	0.012	3.89	0.88	5.23	10.00
B21	19.98	22.59	0.07	0.060	0.062	6.93	1.81	8.46	17.20
B22	19.30	19.11	0.02	0.006	0.005	5.43	1.64	9.1	16.17
B23	14.84	10.09	0.18	0.008	0.002	2.70	0.72	3.68	7.10
胆巴	-	-	-	-	-	2.88	23.26	73.28	99.42

1.2.6 结果 水分、总灰分、酸不溶性灰分、生物碱、胆巴残留量的检测结果见表 2。结果表明: 在 50 个批次的样品中,有 19 批的水分含量超过现行药典规定的 15%,其中最高为 26.77%;总灰分最高为 22.59%,最低为 1.50%,平均 8.23%;酸不溶性灰分最高为 1.69%,最低为 0.01%,平均 0.18%;有 6 批单酯型生物碱的含量低于现行药典规定的 0.01%,最低为 0.004%;有 12 批双酯型生物碱的含量高于现行药典规定的 0.02%,最高为 0.111%。胆巴的残留量为 0.64% ~ 23.45%,其中正常加工的“清水片”为 0.64% ~ 4.64%,平均 2.21%;“含

胆片”为 5.77% ~ 23.45%,平均 10.77%。

1.2.7 相关性分析 采用 SPSS 统计软件分析上述纯度指标间进行相关性,结果表明: 黑顺片的含水量与胆巴的残留量有显著的相关性;总灰分含量与其有高度显著的相关性;酸不溶性灰分的含量与其有显著的(负)相关性;单酯型生物碱的含量与其无相关性;双酯型生物碱的含量与其无相关性(表 3);白附片的含水量、总灰分含量与胆巴残留量有高度显著的相关性;酸不溶性灰分、单酯型生物碱含量、双酯型生物碱含量与胆巴残留量无相关性(表 3)。

表 3 黑顺片、白附片测定数据相关性分析结果
Table 3 The correlation analysis results of Heishunpian and Baifupian

种类	n	胆巴残留量	水分	总灰分	酸不溶性灰分	单酯型生物碱	双酯型生物碱
黑顺片	27	Person 相关系数	0.463 [*]	0.915 ^{**}	-0.388 [*]	0.349	0.317
		显著性概率 sig	0.015	0	0.045	0.740	0.108
白附片	23	Person 相关系数	0.802 ^{**}	0.989 ^{**}	0.101	0.005	-0.034
		显著性概率 sig	0	0	0.646	0.938	0.877

* 表示 0.01 < sig < 0.05,为相关性显著; ** 表示 sig < 0.01,为相关性高度显著

2 讨论

对商品白附片、黑顺片进行了常规检查、生物碱含量及胆巴残留量的测定,并用 SPSS 统计软件分析了杂质间的相关性。结果表明“含胆片”中胆巴的平均残留量约是正常附片(清水片)的 5 倍,最高达到 11 倍;样品的含水量与胆巴残留量有显著的相关性;总灰分含量与胆巴残留量有高度显著的相关性;酸不溶性灰分、生物碱含量与胆巴残留量无相关性。该研究反映了当前商品附片纯度现状。在进行胆巴残留量测定时,取样量不应少于 3 g,因清水片的胆巴残留量较低,若取样量太少,易带来较大的测定误差而影响分析结果。在操作中,应注意指示剂的加入量、滴定终点颜色变化的判断等,尽量避免终点误差。胆巴中 Ca²⁺ 为 2.88%、Mg²⁺ 为 23.26%、Cl⁻ 为 73.28%。样品的测定结果中,Mg²⁺、Cl⁻ 的含量普遍较低,可能因药材加工过程中 Ca²⁺ 与其中的某些成分结合而导致的残留量相对较高。酸不溶性灰分含量与胆巴残留量无相关性,因酸不溶性灰分主要为泥沙和样品中存在的微量氧化硅等物质,其含量应与样品的产地、品种有直接关系;生物碱含量与胆

巴残留量无相关性,原因在于胆巴在附子炮制过程中主要起防腐作用。附子生物碱极易发生水解,其含量的流失主要取决于浸泡、漂洗、冰附等环节,损失率可达 80%^[4]。胆巴对胃有强烈的腐蚀作用,使人体器官的蛋白质凝固;同时,Ca²⁺、Mg²⁺ 大量吸收入血后会形成高钙血症和高镁血症,镁离子能够抑制心血管和神经系统。大量的“含胆片”流入市场,对临床应用的安全性造成极大的影响。建议加强对附子加工炮制的规范化管理,在质量标准中增加对胆巴残留量的检查。

参考文献:

[1] 中华人民共和国国家药典委员会. 中国药典 [S]. 一部. 北京: 中国医药科技出版社,2010: 177,附录.

[2] 康廷国. 中药鉴定学 [M]. 北京: 中国中医药出版社,2008: 88.

[3] 中科院青海盐湖研究所分析室. 卤水和盐的分析方法 [M]. 北京: 科学出版社,1973: 52-59,69-72.

[4] 叶定江,原思通. 中药炮制学辞典 [M]. 上海: 上海科学技术出版社,2005: 274-275.

收稿日期:2010-11-18