

朱砂药材的微性状和显微鉴别

刘治民^{1*},邢潇¹,孙冶¹,翟宏宇²,王云红³(1.长春市食品药品检验所,长春 130012;2.吉林省药品检验所,长春 130012;3.重庆市中药研究院重庆市中药资源学重点实验室,重庆 400065)

中图分类号 R927.1 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2016)06-0835-03
DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2016.06.37

摘要 目的:为朱砂临床的应用提供鉴定参考依据。方法:采用中药的微性状鉴别法、显微鉴别法。结果:获得朱砂药材的微性状特征:呈不规则的颗粒状或块片状,大小不一,鲜红色,不透明或半透明,部分有光泽;部分样品呈不规则块状,个大,表面红色,颜色发暗或现灰黑;显微特征:粒度大小不一的不规则颗粒,部分呈块片状,鲜红色,部分有光泽,偶见有黄色颗粒附着。结论:朱砂药材的微性状鉴别和显微鉴别方法简便、快捷,可用于朱砂药材的快速检定。

关键词 朱砂;微性状鉴别;显微鉴别。

Micro-macroscopical and Microscopic Identification of Cinnabaris

LIU Zhimin¹, XING Xiao¹, SUN Ye¹, ZHAI Hongyu², WANG Yunhong³(1.Changchun Institute for Food and Drug Control, Changchun 130012, China; 2.Jilin Institute for Drug Control, Changchun 130012, China; 3.Chongqing Key Laboratory of Chongqing Institute of Chinese Medicine Resources Science of Traditional Chinese Medicine, Chongqing 400065, China)

ABSTRACT OBJECTIVE: To provide identification reference for the clinical use of Cinnabaris. METHODS: TCM micro-macroscopical identification method and microscopic identification method were used. RESULTS: The micro-macroscopical characteristics were obtained: irregular granule or sheet block, different forms, wide bright red, opaque translucent with some luster; some samples showed irregular lump with big shape, red scale on surface, dulling or gray-black. The were microscopic characteristics obtained: different forms of irregular granule, some sheet block, wide bright red, with some luster, occasionally with yellow granules. CONCLUSIONS: The method for micro-macroscopical identification and microscopic identification of Cinnabaris is simple and convenient, and it can be used for the rapid verification of Cinnabaris.

KEYWORDS Cinnabaris; Micro-macroscopical identification; Microscopic identification

果乙腈-水作流动相时色谱峰峰形较纯水尖锐,基线稳定,分离度好。此外,笔者对色谱条件耐用性进行了考察,结果绿原酸和牡荆素均得到较好的分离效果。另比较了两种提取方法(超声和回流)、不同提取时间、不同体积分数的甲醇及甲醇用量,发现选用50%甲醇50 ml超声提取30 min目标成分得率较高。

本研究所用样品来自5个厂家12批药材,通过含量测定表明,不同厂家的淡竹叶中绿原酸和牡荆素含量存在较大差异,例如亳州药材含量明显高于其他产区;此外,同一地区所产药材各批次间成分含量差异也较大,这些差异可能与产地的气候、海拔、日照等自然因素影响有关。表明淡竹叶的栽培时间、采收时间等有待于进一步规范。

综上,本方法操作简便、稳定、重复性好,可用于淡竹叶中绿原酸和牡荆素含量的同时测定。

参考文献

- [1] 宋秋焯,吴启南.中药淡竹叶的研究进展[J].中华中医药学刊,2007,25(3):526.
- [2] 张慧艳.淡竹叶和水竹叶化学成分研究[D].北京:北京中医药大学,2010.
- [3] 袁珂,薛月芹,桂仁意,等.微波消解-原子吸收光谱法测

定不同产地淡竹叶中微量元素的含量[J].光谱学与光谱分析,2010,30(3):804.

- [4] 李志洲.淡竹叶多糖的提取及体外抗氧化性研究[J].中成药,2008,30(3):434.
- [5] 刘会.聚酰胺纯化淡竹叶中总黄酮的工艺研究[J].湖南中医杂志,2012,28(1):95.
- [6] 张靖,王英,张晓琦.淡竹叶化学成分研究[J].中国天然药物,2009,7(6):430.
- [7] 林玲,张琴,赖森亚,等.HPLC法测定菊花中绿原酸含量的不确定度分析[J].辽宁中医药大学学报,2014,16(1):68.
- [8] 马鸿雁,褚夫江,尹永芹.HPLC法同时测定2种返魂草药材中金丝桃苷和绿原酸的含量[J].广东药学院学报,2013,29(3):277.
- [9] 江萌,陈红梅,郑辉.HPLC法同时测定养胃舒颗粒中绿原酸、牡荆素、鼠李糖苷及橙皮苷的含量[J].中国药师,2014,17(3):412.
- [10] 何雅君,苏娟,杨茜,等.HPLC同时测定山楂提取物中绿原酸和牡荆素鼠李糖苷的含量[J].中国中药杂志,2012,37(6):829.

*药师,硕士。研究方向:中药检验与中药品质评价。E-mail: lzhm01@163.com

(收稿日期:2015-04-18 修回日期:2015-07-05)
(编辑:张静)

朱砂为硫化物类矿物辰砂族辰砂, 主含硫化汞(HgS)。其药用历史悠久, 以“丹砂”名始载于《神农本草经》, 列为上品^[1]。朱砂性甘、微寒, 有毒^[2], 其临床应用广泛, 2010年版《中国药典》(一部) 收载中药成方和复方制剂 1 060 种, 其中含朱砂成分的品种有 63 种, 儿童使用品种有 17 种^[3]。因此, 辨别其真伪、明确其品质, 对确保其临床用药的安全非常重要。近年来有学者提出“微性状鉴别法”^[4], 多见于果实种子类、花类、叶类药材的鉴别^[5-8], 但尚未有运用于朱砂药材的鉴别。《香港中药材标准》收载了朱砂药材的显微鉴别^[9], 有学者运用显微鉴别法鉴别朱砂伪品^[10-12], 但 2010 年版《中国药典》(一部) 未收载朱砂的显微鉴别项。目前, 有运用 X 射线衍射分析、扫描电镜/X 射线能量分散谱法等精密仪器对朱砂进行鉴定研究^[13], 但其成本高、分析数据不理想, 难以推广应用于基层药检机构对朱砂药材的快速准确检定。笔者在此基础上, 结合中药的微性状鉴别法和显微鉴别法, 对收集的 9 个批次的朱砂药材样品进行微观研究, 以期简便快捷地控制朱砂质量、确保临床用药的安全提供科学依据。

1 材料

1.1 仪器

SZX16 型体视显微镜、BX51 型生物显微镜、DP72 型摄像头(日本 Olympus 公司)。

1.2 试剂

试验所用试剂均为分析纯, 水为去离子水。

1.3 药材

9 批朱砂药材样品(见表 1)经长春市食品药品检验所谢鹏飞主任药师鉴别为真品。

表 1 朱砂来源

Tab 1 Source of Cinnabaris

样品批号	收集地
1401	安国市祁瑞中药材有限责任公司
1402	白城市百顺堂大药房
1407	北京同仁堂(亳州)饮片有限责任公司
1421	哈尔滨兴发药材站
1440	山东郯城志远中药饮片有限公司
1448	安国市凯达中药饮片有限公司
1456	中国水利水电第一工程局总医院
1457	吉林敦东世航药业股份有限公司
1469	济南绿色中药饮片有限公司

2 方法与结果

2.1 微性状鉴别

取朱砂药材样品, 经无水乙醇分次洗涤后, 挥干溶剂, 直接装片, 于体视显微镜视野下进行微性状观察, 选取典型特征进行拍照。可观察到各样品的微性状特征基本一致, 其药材的微性状特征为: 呈不规则的颗粒状或块片状, 大小不一, 鲜红色, 不透明或半透明, 部分有光泽; 部分样品呈不规则块状, 个大, 表面红色, 颜色发暗或现灰黑(即豆瓣砂)。微性状见图 1。

2.2 显微鉴别

将朱砂药材样品适度研磨, 经无水乙醇分次洗涤, 挥干溶剂, 取适量粉末用水合氯醛试液装片, 置于显微镜同一倍数(10×20 倍)视野下进行显微观察, 选取典型特征进行拍照。在透射光强光下可观察到各样品显微特征基本一致, 其药材粉末特征为: 粒度大小不一的不规则颗粒, 部分呈块片状, 鲜红色, 部分有光泽, 偶见有黄色颗粒附着。显微特征见图 2。

2.3 不合格品观察

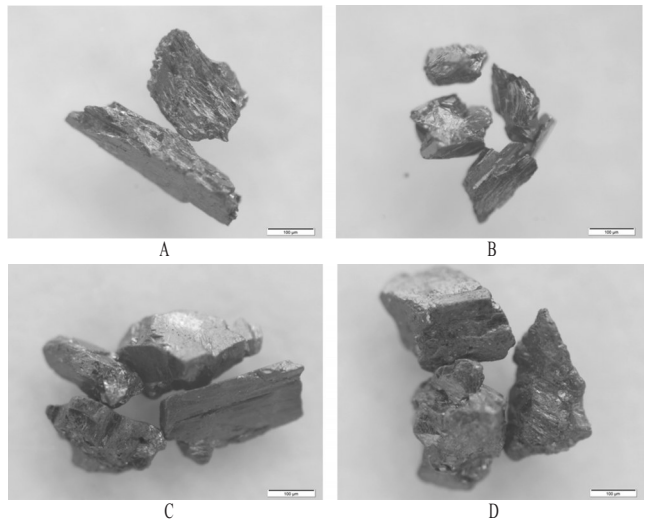


图 1 体视显微镜下朱砂样品的微性状特征

A.10×4 倍; B.10×5 倍; C.10×2 倍; D.10×2.5 倍

Fig 1 Macroscopic characteristics of Cinnabaris under stereomicroscope

A.10×4 times; B.10×5 times; C.10×2 times; D.10×2.5 times

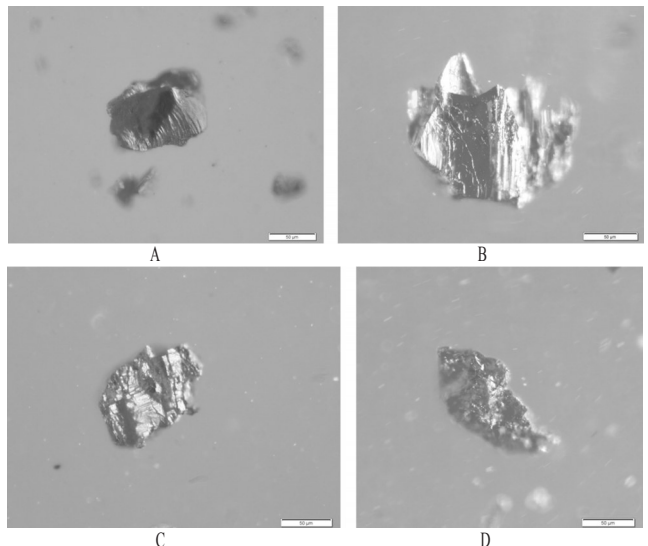


图 2 显微镜下观察朱砂药材粉末的显微特征(10×20 倍)

A~D. 不规则形朱砂

Fig 2 Microscopic characteristics of Cinnabaris under microscope (10×20 times)

A-D. Cinnabaris of irregular form

取 1 份样品[按 2010 年版《中国药典》(一部)“朱砂”药材项下的法定方法检验, 结果显示, 样品理化反应鉴别呈正反应, 含量测定结果为 94.8%, 含量判定为不合格], 分别对其性状、微性状、显微特征进行观察。结果表明, 通过肉眼观察性状难以发现此样品掺杂情况, 而在体视显微镜下可清晰观察到样品中混有黑色和白色颗粒杂质, 并有部分朱砂颗粒上附着有其他颜色杂质。显微观察亦发现其样品混有杂质, 皆可与鲜红色的正品朱砂清晰区分开, 其结果与含量测定结果相符。朱砂不合格品的性状、微性状、显微特征见图 3。

3 讨论

朱砂存在有 808 猩红染色掺伪的现象^[14], 且药材粉末易黏附样品, 干扰观察。因 808 猩红等染料易溶于乙醇, 本试验考察了无水乙醇洗脱、不洗脱两种情况下朱砂的微性状和显微

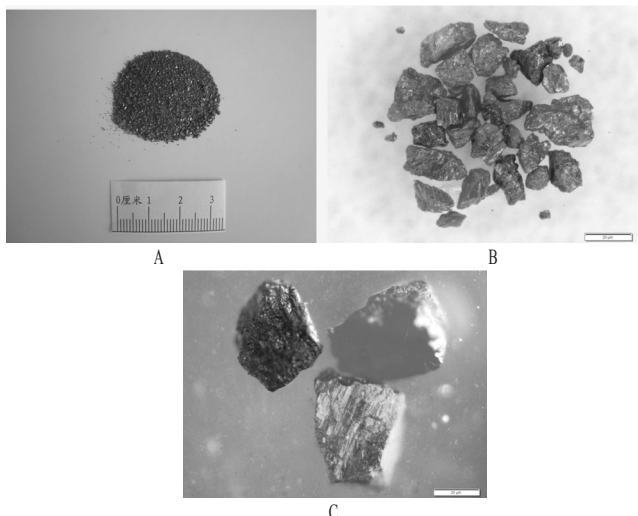


图3 朱砂不合格品的性状、微性状、显微特征

A.性状(10×3倍);B.微性状(10×3倍);C.显微特征(10×10倍)

Fig 3 Character, micro character and microscopic features of unqualified Cinnabaris

A.character(10×3 times);B.micro character(10×3 times);C.microscopic features(10×10 times)

特征,发现采用无水乙醇分次进行清洗,可去除干扰,朱砂样品及杂质情况均可清晰地呈现于镜下,且易迅速挥发掉,便于观察,效果理想,因此最终确定了采用无水乙醇对样品进行清洗的方法。

笔者观察发现,各样品均不同程度混有杂质,可能为采矿加工时净选不彻底或人为掺入杂质所致;部分样品药材上附着有其他矿石,表明其原矿石品位不高。笔者按照2010年版《中国药典》(一部)“朱砂”药材项下的含量测定方法对此9份样品进行了测定,发现其含量从90.2%到98.0%不等,且各含量值与显微观察的杂质质量呈负相关关系。矿物药不同于植物药,其主要成分单一,样品的纯度直接关乎其质量,传统亦认为:“朱砂商品以色鲜艳、有光泽、质脆易碎、无砂石杂质者为佳”^[15],提示通过镜下杂质质量的观察可为朱砂药材显微半定量方法的研究提供依据。结果表明,各批次样品间质量差别较大,部分样品中杂质较多。说明目前朱砂药材质量参差不齐,不宜将朱砂药材直接粉碎调剂给患者使用,必须遵照传统炮制要求经过水飞等炮制除杂,确保质量一致后,方可进行调剂配伍使用。

《香港中药材标准》中提到其粉末特征为:“鲜红色或暗红色。结晶形状不规则,大小不一,暗红至鲜红色,边缘不平坦,显暗黑色,有的具顺直纹理。偏光显微镜下可见暗红色或橙红色,有时呈多彩状^[9]”,文献中提到“正品朱砂粉在显微中可见不规则细小颗粒暗棕红色,有光泽,边缘暗黑色等^[10-12]”、“朱砂水飞品其镜下观察的特征为微粒圆整,均匀,颜色为白色^[16]”。上述文献的不足在于其视野背景下皆只能辨别大颗粒状的朱砂及其颜色(暗红至鲜红色,边缘不平坦,显暗黑色)和部分无色透明杂质,却不能进一步辨别和区分细小的朱砂颗粒以及暗色的杂质(因其视野背景下皆呈黑色状),进而制约了朱砂显微鉴别方法的运用。笔者通过调节孔径光阑和透射光源的强度,观察到朱砂真实的显微特征:呈不规则细小颗粒显鲜红色,部分有光泽,边缘清晰,易于观察。在此视野背景

下,朱砂颗粒无论大小,均清晰可见,且能与各色杂质清晰区分。以上显微鉴别方法不仅可为朱砂及其在中药复方制剂中的鉴别提供依据,而且可以推广到如雄黄、紫石英等其他矿物药的微观研究中,提升矿物药的品质。

由于朱砂药材多呈细小颗粒状,传统的性状鉴别很难发现其掺伪及杂质情况。且在实际检验工作中,化学反应鉴别、滴定法含量测定等(因涉及汞挥发、硝酸释放等)耗时长、污染大,对操作者伤害大,运用X射线衍射分析、扫描电镜/X射线能量分散谱法等精密仪器成本高、分析数据不理想,不适宜推广到基层。而朱砂的微性状鉴别法和显微鉴别法快捷简便,可以快速直观地辨别朱砂的真伪、明确其品质,建议药典收载,并推广用于基层快检工作,控制监管朱砂药材质量。此方法亦可为朱砂饮片企业遴选朱砂原药材或朱砂矿区采制加工时控制朱砂质量及改进加工工艺提供依据,也可为其他矿物类中药尤其是有毒矿物药的微观鉴别研究提供参考^[17]。

参考文献

- [1] 清·顾观光,辑.神农本草经[M].杨鹏举,校注.北京:学苑出版社,2007:11-12.
- [2] 国家药典委员会.中华人民共和国药典:一部[S].2010年版.北京:中国医药科技出版社,2010:128.
- [3] 李照福,任卫东.合理使用含朱砂成分的中成药[J].北京中医药,2011,30(5):388.
- [4] 周建理,杨青山.中药微性状鉴定法[J].安徽中医学院学报,2011,30(1):66.
- [5] 杨青山,吴秋芳,姚强,等.天仙子及其混伪品的微性状鉴别[J].安徽中医药大学学报,2014,33(4):89.
- [6] 曹海燕,周建理,杨青山.葶苈子及其混伪品的微性状鉴别[J].上海中医药大学学报,2012,26(4):98.
- [7] 汪楠楠,周建理,杨青山.西红花及其伪品的微性状鉴别[J].上海中医药杂志,2014,48(2):85.
- [8] 马逾瑛,卢晓琳,翟萌,等.几种中药材及其混伪品的微性状对比鉴别[J].中国中药杂志,2012,37(4):1161.
- [9] 中华人民共和国香港特别行政区卫生署.香港中药材标准:第四册[S].香港:香港中医药出版社,2012:358.
- [10] 左惠芳,庞焕玲,陈超.朱砂及其伪品的鉴别[J].西北药学杂志,2002,17(5):205.
- [11] 赵丽华,樊卫星.掺伪朱砂面的鉴别[J].首都医药,2004(4):57.
- [12] 潘穗生.伪朱砂粉的鉴别检验研究[J].河南中医学院学报,2008,23(4):45.
- [13] 林瑞超.矿物药检测技术与质量控制[M].北京:科学出版社,2013:99-134.
- [14] 国家食品药品监督管理局药品补充检验方法和检验项目批准件朱砂:水飞[S].2008003.
- [15] 卢赣鹏.常用中药材传统鉴别[M].北京:人民军医出版社,2005:667-668.
- [16] 李超英,滕利荣,魏秀德,等.朱砂水飞炮制工艺及质量标准研究[J].中成药,2008,30(12):1806.
- [17] 林娟.矿物药鉴定之浅谈[J].药学研究,2014,33(5):286.

(收稿日期:2015-04-21 修回日期:2015-09-06)

(编辑:张静)