

杜仲饮片去粗皮合理性的探讨

罗定强,李青,刘嘉澍,戴涌
(陕西省食品药品监督检验研究院,陕西 西安 710065)

摘要:**目的** 探讨不同饮片企业未去粗皮的杜仲饮片性状检验问题。**方法** 靶向性的收集 10 批样品(包括杜仲饮片与盐杜仲),归纳切制形状的特点,按 2015 年《中国药典》(一部)检验;并对样品进行 5 种重金属[铅(Pb)、镉(Cd)、铜(Cu)、砷(As)和汞(Hg)]及有害元素的检测;对 Pb 元素超出限度的 6 批样品进行粗皮、去粗皮饮片分析。**结果** 市场流通的饮片按切制形状主要分为 4 种类型,即竹帘状杜仲饮片、未去粗皮的块片状杜仲饮片,丝条状盐杜仲、未去粗皮的块片状盐杜仲。6 批粗皮中重金属 Pb 元素明显高于相应刮去粗皮饮片的量。**结论** 未去粗皮杜仲饮片未按标准规定在加工时刮去粗皮,而粗皮中 Pb 元素检测值高,表明杜仲饮片去粗皮具有合理性。
关键词:杜仲饮片;盐杜仲;粗皮;铅;性状
doi:10.3969/j.issn.1009-6469.2018.08.008

Discussion on the rationality of the cortex eucommiae prepared drug in pieces cutting cork layer

LUO Dingqiang, LI Qing, LIU Jiashu, DAI Yong
(Shaanxi Institute for Food and Drug Control, Xi'an, Shaanxi 710061, China)

Abstract: **Objective** A discussion on macroscopical identification of the prepared cortex eucommiae crude slices with uncut cork layer. **Methods** The characteristics of the cutting shape were summarized by targeting the collection of 10 batches of samples (including the cortex eucommiae and salt cortex eucommiae). The samples were tested by standard methods recommended by Chinese Pharmacopoeia (part one) 2015, heavy metal(Pb, Cd, Cu, As, Hg) and the harmful elements were determined. Pb element was analyzed unqualified in 6 batches samples, and we analyzed the samples' cork layer and not respectively. **Results** There were four kinds of the cutting shape including the bamboo curtain shape of the cortex eucommiae, the piece of sheet of the cortex eucommiae, the strips of salt cortex eucommiae and the piece of sheet the salt cortex eucommiae. The content of Pb element was much higher in the samples of unpeeled cork layer. **Conclusion** The samples of unpeeled cork layer did not meet the standard and the content of Pb element was high in the cork layer. It was reasonable to judge the cortex eucommiae samples of cork layer peeled as unqualified samples.
Key words: Cortex eucommiae pieces; Salt cortex eucommiae; Cork layer; Pb; Macroscopical identification

本研究分别考察了甲醇、70% 甲醇、甲醇-25% 盐酸(4 : 1) 三种提取溶剂,结果以甲醇-25% 盐酸(4 : 1)为提取溶剂时 3 种成分的提取效率最高,并考察了索氏热回流法、超声提取法 2 种提取方式,30 min、45 min、1 h 不同提取时间对黄酮成分提取率的影响,结果显示索氏热回流提取样品 1 h 的提取效率最高,其有效成分含量较高、分离效果好。

参考相关文献^[8-10],分别考察了甲醇-0.1% 三氟乙酸水溶液、甲醇-0.4% 冰乙酸水溶液、乙腈-0.4% 磷酸水溶液 3 种流动相系统,并用多种不同配比进行试验。结果采用甲-0.4% 磷酸水(50 : 50, V/V)为流动相,黄酮类成分色谱峰的峰形及分离效果最好。

综上所述,本研究所建立的超高效液相色谱法快速准确高效,重复性好。可作为控制垂盆草颗粒质量的有效方法。

展[J]. 中成药,2005, 27(10):1201-1203.

[2] 宋玉华,李春雨,郑艳. 垂盆草的研究进展[J]. 中药材,2010, 33(12):1973-1976.

[3] 秦洁,马果玉,马剑平. 垂盆草颗粒质量标准研究[J]. 中成药,2010,32(1):168-170.

[4] 潘金火,潘萍. 垂盆草总黄酮的保肝降酶作用及其化学成分的鉴别研究[J]. 时珍国医国药,2010,21(8):1930-1934.

[5] 国家药典委员会. 中国药典(一部)[S]. 北京:中国医药科技出版社,2015:1067.

[6] 汪正宇. 垂盆草颗粒中槲皮素、山柰素与异鼠李素的 HPLC 测定方法研究[J]. 安徽医药,2015,19(8):1474-1475.

[7] 叶立红,李鹏,彭晓燕. HPLC 法测定垂盆草颗粒中黄酮类成分的含量[J]. 中国药师,2013,16(8):1161-1163.

[8] 袁杰,程志清. HPLC 法测定垂盆草颗粒中槲皮素的含量[J]. 中国药事,2009,23(5):467-468.

[9] 陈佳,王钢力,姚令文,等. 超高效液相色谱(UPLC)在药物分析领域中的应用[J]. 药物分析杂志,2008,28(11):1976-1981.

[10] 胡玥,李启艳. RP-HPLC 法测定垂盆草药材中槲皮素、山柰素、异鼠李素的含量[J]. 药物分析杂志,2010,30(3):467-468.

(收稿日期:2017-03-06,修回日期:2017-05-20)

杜仲为杜仲科植物杜仲 *Eucommia ulmoides Oliv.* 的干燥树皮。4~6 月剥取,刮去粗皮,堆置“发汗”至内皮呈紫褐色,晒干;切片规格有杜仲饮片与盐杜仲,盐杜仲为杜仲饮片盐炙法的加工品,具有补肝肾,强筋骨,安胎的功效^[1],中医临床上主要使用盐杜仲。《神农本草经》将杜仲列为上品已有 2000 多年的应用历史^[2],历代本草均记载杜仲生品、炮制品均应去粗皮,炮制时应炒至断丝,例如宋代《太平惠民和剂局方》记载“……令无丝为度,或只锉碎以姜汁拌炒,令丝绝亦得”^[3]。针对性的收集 10 批杜仲饮片,按切制的类型归纳饮片的切制特点,按现行标准进行检验;结合文献^[4-13],参照现行版药典金银花药材【检查】项下重金属及有害元素的限量规定进行检测分析^[14],探讨不合格元素与杜仲粗皮、去粗皮的饮片之间的关系,为性状检验提供依据。

1 仪器与试药

M6 型原子吸收分光光度计(美国赛默飞世尔公司生产);MARSX 型微波消解仪(美国 CEM 公司生产);Satorious 型分析天平(德国赛多利斯公司生产);铅(Pb,1 000 mg·L⁻¹)、镉(Cd,1 000 mg·L⁻¹)、铜(Cu,100 mg·L⁻¹)、砷(As,1 000 mg·L⁻¹)、汞(Hg,1 000 mg·L⁻¹)标准物质溶液均购自于国家标准物质中心,批号分别为 GBW08619 13064、GBW08612 13081、GBW080122 12042、GBW08611 13064、GBW08612 13057;黄芪重金属及有害元素质控样品批号为 GBW10028 (GSB-19)。硝酸为优级纯(国药集团化学试剂有限公司);水为超纯水;盐酸为优级纯(国药集团化学试剂有限公司)。

10 批杜仲饮片信息见表 1。

表 1 10 批杜仲饮片批号与产地			
批号	名称	粗皮	产地
01	杜仲饮片(竹帘状)	去粗皮	北京
02	杜仲饮片(竹帘状)	去粗皮	福建
03	杜仲饮片(竹帘状)	去粗皮	北京
04	杜仲饮片(块片状)	未去粗皮	四川
05	杜仲饮片(块片状)	未去粗皮	广东
06	杜仲饮片(块片状)	未去粗皮	湖南
07	盐杜仲(丝条状)	去粗皮	广西
08	盐杜仲(块片状)	未去粗皮	福建
09	盐杜仲(块片状)	未去粗皮	安徽
10	盐杜仲(块片状)	未去粗皮	辽宁

2 方法与结果

2.1 方法 市场上流通的杜仲饮片按切制的类型

分类,按《中国药典 2015 年一部》杜仲来源及【性状】规定判定,并按 2015 年《中国药典》(四部)附录 V D 原子吸收分光光度法分析 10 批样品中铅、镉、铜、砷、汞重金属及有害元素的限量;参照《中国药典 2015 年一部》金银花【检查】项下重金属及有害元素的限度规定,对其中不合格元素分析粗皮与去粗皮饮片之间的关系。

2.2 结果

2.2.1 杜仲饮片与盐杜仲切制类型与检验结果 杜仲饮片按现行版药典规定规格分为 2 种,即杜仲饮片与盐杜仲。根据市场中流通加工炮制时的切制形状分为 4 种类型:竹帘状杜仲饮片、块片状杜仲饮片、丝条状盐杜仲、块片状盐杜仲,见图 1。10 批样品性状检验结果见表 2。

表 2 10 批杜仲饮片性状检验结果			
批号	名称	粗皮	性状检验结果
01	杜仲饮片(竹帘状)	去粗皮	合格
02	杜仲饮片(竹帘状)	去粗皮	合格
03	杜仲饮片(竹帘状)	去粗皮	合格
04	杜仲饮片(块片状)	未去粗皮	不合格
05	杜仲饮片(块片状)	未去粗皮	不合格
06	杜仲饮片(块片状)	未去粗皮	不合格
07	盐杜仲(丝条状)	去粗皮	合格
08	盐杜仲(块片状)	未去粗皮	不合格
09	盐杜仲(块片状)	未去粗皮	不合格
10	盐杜仲(块片状)	未去粗皮	不合格

2.2.2 对 10 批样品分析 Pb、Cd、Cu、As、Hg 5 种重金属及有害元素,结果见表 3;对 Pb 元素超出限度的 6 批样品进行粗皮、去粗皮饮片测定,结果见表 4。质控样黄芪测定结果见表 5。

表 3 重金属及有害元素残留量测定结果/mg·kg ⁻¹					
批号	Pb	Cd	As	Cu	Hg
01	1.20	0.08	0.15	3.76	小于检出限
02	1.68	0.07	0.07	3.23	小于检出限
03	1.47	0.14	0.16	6.07	小于检出限
04	5.12	0.26	0.24	4.75	0.02
05	8.69	0.26	0.24	5.16	0.02
06	7.13	0.21	0.18	3.43	0.03
07	1.21	0.05	0.09	3.15	小于检出限
08	6.94	0.21	0.18	3.43	0.03
09	23.6	0.22	0.17	3.99	0.03
10	11.06	0.20	0.13	3.93	0.03

注:方法检出限 Pb 0.04 mg·kg⁻¹,Cd 0.02 mg·kg⁻¹,As 0.01 mg·kg⁻¹,Hg 0.02 mg·kg⁻¹,Cu 1.53 mg·kg⁻¹

表 4 粗皮与净制饮片 Pb 元素测定结果(<i>n</i> = 3)		
样品批号	粗皮状态	Pb/mg · kg ⁻¹
04	未去粗皮	5. 12
04-粗皮	粗皮	7. 89
04-去粗皮样品	去粗皮	0. 24
05	未去粗皮	8. 69
05-粗皮	粗皮	12. 66
05-去粗皮样品	去粗皮	1. 14
06	未去粗皮	7. 13
06-粗皮	粗皮	10. 02
06-去粗皮样品	去粗皮	0. 37
08	未去粗皮	6. 94
08-粗皮	粗皮	11. 05
08-去粗皮样品	去粗皮	1. 17
09	未去粗皮	23. 6
09-粗皮	粗皮	44. 26
09-去粗皮样品	去粗皮	1. 96
10	未去粗皮	11. 06
10-粗皮	粗皮	18. 94
10-去粗皮样品	去粗皮	1. 25

表 5 质控样黄芪测定结果/mg · kg ⁻¹					
	Pb	Cd	As	Cu	Hg
规定值	1. 0 ± 0. 1	0. 04 ± 0. 01	0. 57 ± 0. 05	0. 5 ± 0. 7	12. 00
测定值	0. 92	0. 32	0. 61	1. 05	11. 57

3 讨论

3.1 未去粗皮杜仲饮片性状的判定 现行版药典规定,杜仲在来源加工时应刮去粗皮;饮片炮制加工时,规定刮去残留粗皮。历代本草记载杜仲应使用8年以上树皮,加工时除去粗皮。结合文献报道^[15-16],未去粗皮饮片性状判定为不合格,既符合现行版药典规定,也符合传承的思想,未去粗皮的原因在于部分生产企业违规降低成本,简化工艺。

3.2 竹帘状杜仲饮片与盐杜仲的关系 中医临床上主要使用盐杜仲,盐入肾经,有助入杜仲的益肾作用。因此,盐杜仲的质量直接关系到临床疗效。切制成竹帘状的杜仲饮片费时、费力,但是竹帘状的杜仲饮片在盐炙时,易观察到炒制断丝,炮制出合格的盐杜仲,保证临床疗效。块片状的杜仲饮片在高温炒制时,不易判断饮片炒制断丝,市场调研中发现,块片状的盐杜仲性状上易出现折断后,胶丝弹性好,如生品的现象。

3.3 粗皮与净制后饮片 Pb 元素的比较 文献资料显示^[17],杜仲重金属及有害元素的污染不仅与土壤相关,而且高富集器官依次是叶和根、皮、枝条和树干。本实验针对粗皮进行分析,参考 2015 年《中

国药典》(一部)金银花【检查】项下重金属及有害元素的限度规定,其中 Pb 不得过百万分之五,即 5 mg · kg⁻¹。对 6 批样品 Pb 元素超出规定的饮片,分别刮去粗皮,分析粗皮与净制后饮片中的 Pb 元素,实验中采用黄芪质控样保证样品检测结果,数据显示不合格样品的粗皮 Pb 元素明显高于净制后的饮片,而净制后的竹帘状杜仲饮片重金属及有害元素均符合要求,说明粗皮是富集 Pb 元素的重要部位,也说明了杜仲在来源加工去粗皮的合理性,进一步对未去粗皮的杜仲饮片判定不合格提供了依据。

(本文图 1 见插图 8-2)

参考文献

[1] 国家药典委员会. 中国药典(一部)[S]. 北京:中国医药科技出版社,2015:165-166.

[2] 顾观光重辑. 神农本草经[M]. 北京:人民卫生出版社, 1956: 45.

[3] 陈师文,裴宗文. 太平惠民和剂局方[M]. 海口:海南出版社, 2002:1874.

[4] 叶国华. 树皮类中药材重金属含量的测评[J]. 江西中医药, 2008,39(8):72-74.

[5] 罗定强,刘越,王国海. 制干漆饮片的质量考察[J]. 安徽医药, 2015,19(6):1063-1064.

[6] 王国海,郭耀武,乔蓉霞. 药材煎煮前后重金属及有害元素转移率的研究[J]. 安徽医药,2014,18(11):2072-2074.

[7] 吴建伟,徐以亮. ICP-AES 测定羚羊感冒胶囊及羚羊角中 6 种有害微量元素的含量[J]. 安徽医药,2013,17(3):404-405.

[8] 章璐幸,孙平飞,吴惠芳. 中药中重金属新型检测技术的研究进展[J]. 安徽医药,2013,17(5):858-860.

[9] 颜晓航,薛玉梅. 3 种注射液中重金属、砷盐检查方法提高的研究[J]. 安徽医药,2010,14(2):1507-1509.

[10] 杨媛媛,王宇卿,郭万周. 南阳道地药材杜仲的重金属含量测定[J]. 中国民族民间医药,2011,10:30-32.

[11] 李春盈,张玉英. 植物类中药材及饮片 18 种重金属及有害元素研究[J]. 分析测试学报,2016,35(12):1634-1638.

[12] 杨荣,杨红,师姣,等. 7 种药材中重金属及有害元素的化学形态分析[J]. 中成药,2015,37(2):350-354.

[13] 何畅. 从英国禁令分析中药出口欧盟的重金属超标问题及对策[J]. 中草药,2016,47(10):1820-1824.

[14] 国家药典委员会. 中国药典(一部)[S]. 北京:中国医药科技出版社,2015:221.

[15] 于文敏,祝美苒,高宾. 杜仲的规范炮制与鉴别[J]. 首都医药, 2009(1):38-39.

[16] 马希汉,张康健. 中国杜仲近代认识史上的四次飞跃[J]. 中成药,2011,33(8):1393-1396.

[17] 陈文德,彭培好,王丽华,等. 杜仲对重金属元素富集特征研究[J]. 四川林勘设计,2007(3):13-15.

(收稿日期:2017-02-23,修回日期:2017-05-17)