

# 常见劣质饮片性状鉴别与实验室检测结果相关性分析<sup>Δ</sup>

席啸虎\*,周秀梅,朱秀珍,张小慧,王伟,刘霞<sup>#</sup>(山西省中医药研究院,太原 030012)

中图分类号 R927 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2016)06-0808-03

DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2016.06.28

**摘要** 目的:探讨几种常见劣质饮片性状鉴别特征与实验室检测结果之间的关系,提高一线验收工作的效率和准确性。方法:结合2010年版《中国药典》和传统验收经验,收集常见特征劣质饮片,通过对其进行薄层色谱、含量、加重粉、二氧化硫残留量、染色情况、浸出物等实验室检测的方式,明确性状鉴别要点的准确性。结果:绝大部分劣质饮片性状鉴别要点与其实验室检测结果有关联性,少部分未发现其关联性。结论:该研究明确了部分常见劣质饮片性状鉴别的准确性,其他部分劣质饮片的鉴别要点需要进一步探索。

**关键词** 性状鉴别;硫熏;加重粉;染色

## Identification for the Characteristics of Common Decoction Pieces with Poor Quality and Analysis for the Laboratory Test Results

XI Xiaohu, ZHOU Xiumei, ZHU Xiuzhen, ZHANG Xiaohui, WANG Shiwei, LIU Xia (Shanxi Institute of Traditional Chinese Medicine, Taiyuan 030012, China)

**ABSTRACT** OBJECTIVE: To explore the relationship between several common traits-identify characteristics of decoction pieces and laboratory test results, and improve the efficiency and accuracy of line inspection work. METHODS: Combined with the *Chinese Pharmacopoeia* (2010 edition) standards and traditional inspection experience, and collected decoction pieces, the accuracy of traits-identification points were inferred and increased by the ways of TLC, contents, aggravated powder, sulfur dioxide residues, staining and extract. RESULTS: The majority of decoction pieces had the relationship between character identification points and laboratory test results and a small part didn't. CONCLUSIONS: This study has cleared the identification accuracy of several common decoction pieces, and other parts of the differential diagnosis needs further exploration.

**KEYWORDS** Character identification; Sulfur smoked; Aggravated powder; Straining

目前,中药饮片质量参差不齐,鉴别手段也多种多样,但一线验收人员的鉴别手段(性状鉴别)较简单、系统性不强、精准度不高、很难抓住鉴别要点。而饮片不仅要求鉴别真伪,更要鉴别出其优劣<sup>[1]</sup>。传统的性状鉴别已经不能及时、准确地辨别中药饮片的优劣,这样导致的结果就是劣药未检出或需要继续大量抽样进行实验室检测,从而降低了验收工作的效率<sup>[2]</sup>。本课题组以2015版《中国药典》和老药工验收经验为基础,收集常见特征劣质饮片,以中药饮片各性状鉴别要点为因素,薄层色谱(TLC)、含量、加重粉、二氧化硫残留量、染色情况等实验室检测结果为指标,探讨各因素与指标间的相关性,以期提高性状鉴别的准确性。

## 1 材料

### 1.1 仪器

1200型高效液相色谱(HPLC)仪,包括二极管阵列检测器(美国Agilent公司);BP211D型电子天平、BP310P型电子天平(德国Sartorius公司);M3800-c型超声波清洗机(美国Bransonic公司)。

### 1.2 试剂

芍药苷对照品(批号:110736-201337,纯度>98%)、绿原

酸对照品(批号:110753-201314,纯度>98%)、党参炔苷对照品(批号:111732-201307,纯度>98%)、柴胡皂苷a对照品(批号:110777-201205,纯度>98%)、柴胡皂苷d对照品(批号:110778-201104,纯度>98%)、丹参酮II<sub>A</sub>对照品(批号:110766-200619,纯度>98%)、白鲜皮对照药材(批号:120978-201403)、地龙对照药材(批号:120987-201107)、木香对照药材(批号:120921-201406)、黄柏对照药材(批号:121510-201401)、红花对照药材(批号:120907-201308)、肉苁蓉对照药材(批号:121101-201302)、砂仁对照药材(批号:120985-201405)、金樱子对照药材(批号:121047-201204)、延胡索对照药材(批号:120928-201303)、连翘对照药材(批号:120908-201412)、厚朴对照药材(批号:121285-201201)、麦冬对照药材(批号:121013-201402)、白茅根对照药材(批号:121145-201402)、乌药对照药材(批号:121096-201403)、防风对照药材(批号:120947-201305)、骨碎补对照药材(批号:121169-201403)、赤芍对照药材(批号:121093-201402)、鸡血藤对照药材(批号:121173-201302)、钩藤对照药材(批号:121190-201302)、地肤子对照药材(批号:121148-201402)、五灵脂对照药材(批号:121348-201401)、防己对照药材(批号:121279-201201)均购自中国食品药品检定研究院;试验所用试剂均为分析纯。

### 1.3 饮片

实验所用药材饮片主要收集于安徽亳州中药材市场,经山西省食品药品检验所高天爱教授鉴定为真品,并按照性状

Δ 基金项目:山西省科技厅攻关项目(No.20140313010-3)

\* 中药师。研究方向:中药物质基础。电话:0351-4668308。

E-mail: huzi0607@126.com

# 通信作者:主任药师。研究方向:中药新药研发。电话:0351-4668308。E-mail: liuxia650829@126.com

鉴别特征及其程度进行优劣分类,供实验室检测使用。

2 方法

2.1 有效成分检测

样本均按照 2010 年版《中国药典》方法进行 TLC 检测。结果,各药材斑点大小无明显差异,应用 HPLC 技术进行含量测定。

2.2 二氧化硫残留量检测<sup>[9]</sup>

采用酸蒸馏-碘间接滴定法对药材中二氧化硫残留量进行定量检测。

2.3 加重粉检测

参考文献[3]方法对药材中硫酸镁进行定性检测。

2.4 色素检测

运用 TLC 法对色素金胺 O<sup>[4]</sup>,金橙 II<sup>[4]</sup>进行检测;参考文献[5]方法对色素铁黑(四氧化三铁)进行定性检测,以评定其染色情况。

2.5 浸出物检测

按照 2010 年版《中国药典》方法对相关药味水提或 95%乙醇提浸出物进行检测。

3 结果

3.1 硫熏的中药饮片

性状鉴别要点:颜色过于鲜亮,通常会有一股较刺鼻的酸味,质地重且柔软,手捏可感觉到含水量大,口尝通常会觉得发酸<sup>[6-8]</sup>。收集样本:白芍、菊花、党参。

结果显示,所抽取样本硫熏后,二氧化硫残留量均超标,化学成分发生一定的变化(增加或减少),且与硫熏程度有一定相关性,表现在性状上为刺鼻最为显著,其次是酸,再次是白,详见表 1。

表 1 硫熏的饮片实验室检测结果

Tab 1 Laboratory test results of sulfitation Chinese herbal medicine

| 样本 | 样本主要鉴别特征             | 二氧化硫残留量,ppm | TLC、HPLC 及其他检测结果                   |
|----|----------------------|-------------|------------------------------------|
| 白芍 | ①横断面纤维性强;②紫色环纹不明显或消失 | 300~600     | 芍药苷 TLC 斑点微弱或不见,其他斑点与对照药材斑点比较无显著差异 |
| 菊花 | ①刺鼻味显著;②色泽发白         | 1 000~2 000 | 绿原酸 TLC 斑点略大,含量增加 20%~25%          |
| 党参 | ①断面发白;②表皮颜色变浅;③皱缩不明显 | 600~1 400   | 党参炔苷含量显著减少,党参浸出物显著减少               |

3.2 加重粉的饮片

性状鉴别要点:外观呈现灰白色,手抛起来有清脆感,不易折断;添加过多的重粉其断面或表面有结晶;易吸潮,质地湿重,手感有黏性发涩且有颗粒感,有刺激性味道,味咸微涩<sup>[9]</sup>。收集样本:白鲜皮、地龙、猪苓、木香。

结果显示,部分性状鉴别要点饮片可检测出硫酸镁;同时,部分掺硫酸镁饮片导致指标成分减少,结果见表 2。

表 2 加重粉的饮片实验室检测结果

Tab 2 Laboratory test results of aggravated powder mixed Chinese herbal medicine

| 样本  | 样本主要鉴别特征                                             | 硫酸镁定性检测              | TLC 及其他检测结果                 |
|-----|------------------------------------------------------|----------------------|-----------------------------|
| 白鲜皮 | ①用于 TLC 检测的甲醇提取液挥干后会发现有大量灰白色提取物;②色白,覆盖本身的色泽;③表面有粉末附着 | 大量镁离子“+”<br>硫酸根离子“+” | TLC 斑点与对照药材斑点比较,无显著差异,浸出物减少 |
| 地龙  | 肚皮上土未去干净                                             | 镁离子“-”<br>硫酸根离子“+”   | 对应 TLC 斑点微弱                 |
| 猪苓  | ①质地较重;②坚硬;③不易折断                                      | 镁离子“+”<br>硫酸根离子“+”   | 对应 TLC 斑点微弱                 |
| 木香  | ①放大镜下清晰看见有许多小亮晶、②质重                                  | 镁离子“+”<br>硫酸根离子“+”   | 对应 TLC 斑点与对照药材斑点比较无显著差异     |

3.3 染色的中药饮片

其性状鉴别要点:质量会发生明显变化,颜色异常发亮且不均匀,手感较粗糙、发涩<sup>[10]</sup>。收集样本:黄柏、蒲黄、红花、肉苁蓉。

结果显示,由于色素及饮片本身的性状差异,导致染色中药饮片的性状鉴别要点不同。种子及花分类性状变化较明显,其次是皮类,最后是根茎类。所抽取样本均检测出染料色素,部分缺失对照药材对应斑点,部分浸出物降低,见表 3。

表 3 染色的饮片实验室检测结果

Tab 3 Laboratory test results of straining Chinese herbal medicine

| 样本  | 样本主要鉴别特征                                    | 色素检测情况  | TLC 及其他检测结果                             |
|-----|---------------------------------------------|---------|-----------------------------------------|
| 黄柏  | 里外通体一样黄                                     | 检出金胺 O  | 无对照药材对应 TLC 斑点                          |
| 蒲黄  | ①体质量改变;②黄色不自然,异常鲜亮;③较粗糙,手感发涩;④显微镜下观察,花粉粒明显少 | 检出金胺 O  | 水分明显增加,浸出物减少                            |
| 红花  | 水试后,水的颜色明显变红                                | 检出金橙 II | 与对照药材 TLC 斑点比较,比移值在 1/2 处红色斑点略微弱,黄色斑点拖尾 |
| 肉苁蓉 | 断面纹理不明显,常可刮下一层黑色细末                          | 检出有“铁黑” | 浸出物显著减少,TLC 斑点与对照药材斑点比较无显著差异            |

3.4 提取过的饮片

其性状鉴别要点:颜色变浅或者发暗,质地较疏松,易碾碎,饮片横断面纹理发生皱缩或有波状线条。收集样本:砂仁、金樱子、延胡索、连翘、密蒙花。

结果显示,提取过的饮片浸出物均显著减少,与对照药材比较,对应斑点缺失、微弱或发生拖尾现象,详见表 4。

表 4 提取过的饮片实验室检测结果

Tab 4 Laboratory test results of extracted Chinese herbal medicine

| 样本  | 样本主要鉴别特征       | 浸出物 | TLC 检测结果                                     |
|-----|----------------|-----|----------------------------------------------|
| 砂仁  | ①果皮干瘪;②剥开见种子分离 | 减少  | 比移值 1/5 处紫色斑点微弱(显蓝色),其他 TLC 斑点与对照药材斑点比较有拖尾现象 |
| 金樱子 | 果皮发黑           | 减少  | 比移值 2/5 处紫色 TLC 斑点极其微弱                       |
| 延胡索 | ①颜色异常黄;②质地变脆   | 减少  | 比移值 2/5 处绿色 TLC 斑点略小,其他 TLC 斑点与对照药材斑点比较有拖尾现象 |
| 连翘  | ①手捻种子无黏感;②无气味  | 减少  | 背景干扰较大,连翘苷 TLC 斑点与对照药材斑点比较微弱                 |
| 密蒙花 | ①质轻;②较疏松;③颜色变浅 | 减少  | 比移值 1/8 处蓝紫色 TLC 斑点缺失                        |

3.5 其他饮片

性状鉴别要点如表 5 所述。收集样本:厚朴、麦冬、白茅根、乌药、柴胡、防风、骨碎补、猫爪草、续断、赤芍、鸡血藤、钩藤、丹参、地肤子、五灵脂、北沙参、防己等。

结果显示,绝大部分样本的 TLC 结果与对照药材比较,对应斑点微弱、缺失、拖尾,少部分样本指标成分未发生明显变化,详见表 5。

4 讨论

4.1 性状鉴别要点与实验室检测有关联性的结果分析

硫熏饮片鉴别要点为“白”“酸”“重”“刺鼻”四点。其中“白”最为直观,表现在饮片颜色发白、颜色变浅、横断面特征环纹不明显或消失;其次为“味酸”,口尝、鼻闻即知。以上两点为硫熏饮片的基本特征,存在“白”“酸”现象,饮片二氧化硫残留量基本超标,在无其他现象的情况下,二氧化硫残留量基本在 150~1 000 ppm 范围内。特征“重”并非存在于每一种硫熏饮片中,与硫熏程度亦无完全的相关性,一般存在于一些含糖、淀粉等较多的饮片中,因为硫熏对饮片有一定的保水作用。特征“刺鼻”是饮片经硫熏到一定程度才变明显的现象,或者该饮片本身就有一定的挥发性,经硫熏后使气味发生改

表5 不同性状劣质饮片实验室检测结果

Tab 5 Laboratory test results of poor quality Chinese herbal medicine with different traits

| 样本  | 样本主要鉴别特征                            | TLC结果                            |
|-----|-------------------------------------|----------------------------------|
| 厚朴  | 横断面放大镜下无小亮晶                         | 厚朴酚和厚朴酚 TLC 斑点缺失                 |
| 麦冬  | 正品寸冬, 过长 5 cm                       | 比移值 3/5 处 254 nm TLC 斑点不清楚       |
| 白茅根 | 正品断面车轮纹, 中空; 劣品实心                   | TLC 斑点与对照药材斑点比较无显著差异             |
| 乌药  | 同心环不明显; 气味弱                         | 乌药醚内酯 TLC 斑点不明显, 其他斑点微弱          |
| 柴胡  | 断面层层剥落不明显                           | 柴胡皂苷 D TLC 斑点不明显                 |
| 防风  | 正品皮部深棕色, 红眼圈, 劣品未见                  | 4 个特征 TLC 斑点只见 1 个, 其他 3 个微弱     |
| 骨碎补 | 烫焦                                  | 未检出油皮苷                           |
| 猫爪草 | 爪中夹杂土                               | 特征 TLC 斑点微弱                      |
| 续断  | 未发汗至内部变绿                            | 特征 TLC 斑点极其微弱                    |
| 赤芍  | 未去皮的白芍                              | 芍药苷含量非常低, 未见其他特征 TLC 斑点          |
| 鸡血藤 | 偏心性环纹应大于 3 圈, 劣品少于 3 圈              | 只见比移值 3/4 处一个蓝色荧光 TLC 斑点, 其他斑点缺失 |
| 钩藤  | 正品棕红色, 劣品发黑或无钩                      | TLC 斑点与对照药材斑点比较无显著差异             |
| 丹参  | 直径 < 3 mm                           | 丹参酮 TLC 斑点较小                     |
| 地肤子 | 正品呈五角星, 灰绿色; 劣品性状不符、颜色发黄            | TLC 斑点与对照药材斑点比较无显著差异, 但是浸出物减少    |
| 五灵脂 | 正品易碎、断面纤维性, 伪劣品常粘成一个团、无五灵脂特征 TLC 斑点 | 柔软                               |
| 北沙参 | 走油                                  | TLC 斑点与对照药材斑点比较无显著差异             |
| 防己  | 劣品①断面不平整; ②粉性差; ③横断面放射状纹理有棱起        | 对应 TLC 斑点微弱                      |

变(气味变重、气味变酸)。“刺鼻”关键在“刺”,不是简单的气味发酸或改变,其程度最为严重,二氧化硫残留量基本为 1 000~2 000 ppm。

掺加重粉的饮片鉴别要点为“咸”“硬”“黏”“闪”四点。市面上饮片掺杂加的重粉主要是硫酸镁,其次是一些铝盐和糖类,故“咸”是掺加重粉的饮片的基本鉴别要点,少数掺糖的发“黏”。掺杂加重粉的饮片多质地疏松,经过在盐水里浸泡的方式加重,等干燥之后,药材饮片的缝隙被填充,质地变硬,质量增加,同时也会丢失一定的水溶性成分,浸出物减少。掺杂较多重粉的饮片,用肉眼或是在放大镜下等看到饮片的缝隙和表面有小亮晶物质。

染色中药饮片鉴别要点为“亮”“涩”“混”三点。染色的主要目的是以次充好、以假乱真。即掺杂、劣质、提取过的中药饮片,通过染色的方式,使其表面镀一层伪装色,进出市场。所以,染色中药饮片不仅可以检测出其染料,同时发现其化学成分、浸出物降低现象。染色毕竟不是药材本身的颜色,故会发生“异常鲜亮”“染色不均匀”“表里不一”等现象。染料多为工业染料,手感多“发涩”“刺耳”。

被提取过的中药饮片鉴别要点为“脆”“暗”两点。提取过的中药饮片即饮片通过快速水、乙醇提取或浸泡后,干燥,充当正常饮片销售。饮片提取后,浸出物会显著减少,指标成分有一定程度的降低。饮片提取后,由于不能及时干燥或干燥温度不适宜,饮片会受潮、霉变、被斑。提取过的果实类饮片表面没有显著变化,但质地变脆,里面种子多分离。

其他劣品饮片特征总结:厚朴横断面放大镜下无小亮晶,

麦冬过长或过短,乌药同心环不明显,柴胡断面层层剥落不明显,防风皮部色浅,骨碎补烫焦,猫爪草夹土,续断内部发黄,赤芍用未去皮的白芍,鸡血藤偏心性环纹小于 3 圈,丹参直径 < 3 mm,五灵脂粘成一个团且柔软,防己断面粉性差。以上所述饮片有效成分均显著降低,是必须避免的。

4.2 性状鉴别要点与实验室检测无明显关联性的结果分析

实验检测结果显示,实心的白茅根、色黑的钩藤、不呈五角星的地肤子、走油的北沙参与其相应的对照药材 TLC 斑点无显著差异,但这并不意味着这些饮片不是劣品。结果可能与选择的检测指标有关,更需要引起验收工作人员的注意,在未明确关联性之前,验收人员应尽量避免此类饮片入库。本课题组将进一步以饮片药效、指纹图谱、贮藏及养护等作为其质量控制的指标进行对比试验研究。

4.3 展望

本课题组拟进一步收集整理中药饮片验收经验,研读 2010 年版和 2015 年版《中国药典》,归纳、总结各类饮片验收经验的个性和共性问题,区分饮片优劣品,明确其性状鉴别要点与各类质量控制指标的关联性,制订相应的饮片质量验收指南。

参考文献

[1] 吴显珍.医院中药饮片质量验收体会[C]//北京中医药学会 2013 年学术年会论文集.北京:北京中医药学会, 2013:390.

[2] 梁纪强.中药饮片质量验收情况分析和建议[J].中国当代医药,2013,20(8):170.

[3] 王世伟,刘霞,席啸虎,等.我院对中药饮片二氧化硫残留量及加重粉检验的方法和经验[J].中国医院药学杂志, 2013,33(19):1 641.

[4] 吴嫣艳,于倩茜.礞石滚痰丸中金胺 O 与金橙 II 的检测方法[J].中成药,2015,37(6):1 232.

[5] 周文杰,饶伟文,唐朝阳,等.市售制何首乌的质量考察[J].首都医药,2006(24):40.

[6] 刘静静,刘晓,李松林,等.硫磺熏蒸中药材及饮片的研究现状[J].中草药,2010,41(8):1 403.

[7] 张金恒,张华妮,宋根伟,等.硫磺熏蒸药材的简易鉴别方法[J].山西医药杂志,2012,41(15):767.

[8] 钟越,雷钧涛,曹渊,等.枸杞子和熏硫枸杞子的鉴别[J].中国药房,2008,19(27):2 138.

[9] 张艾青,赵聪,黄正轩,等.猪苓饮片中掺“加重粉”的快速鉴别法[J].中外健康文摘,2011,08(36):285.

[10] 石思佳,宋桂英,张继,等.中药饮片的染色鉴别[J].北京中医药,2011,30(09):698.

(收稿日期:2015-03-11 修回日期:2015-08-17)

(编辑:张 静)

《中国药房》杂志——《文摘杂志》(AJ)收录期刊,欢迎投稿、订阅