

2.5 精密度试验:按上述色谱条件,精密吸取对照品溶液 10 μ L,连续进样 5 次,分别测定各次的峰面积,结果 RSD 为 2.88% ($n=5$)。

2.6 重现性试验:精密称取药材粉末 5 g,共 5 份,分别按上述色谱条件测定峰面积并计算,结果 RSD 为 1.97%。

2.7 稳定性试验:精密吸取供试品溶液 10 μ L,在 0、2、4、6、8 h,连续进样 5 次,分别测定蒺藜皂苷 A 的峰面积,结果表明 RSD 为 1.60%。

2.8 回收率试验:精密称取已知蒺藜皂苷 A 的质量分数的样品粉末 5 次,每份 2.5 g,精密称定,分别加入一定量对照品,依上述方法测定,计算加样回收率,测得蒺藜皂苷 A 平均回收率为 95%,RSD 为 1.21% ($n=5$)。

2.9 样品测定:蒺藜产于吉林、内蒙、陕西、河北等地^[3],依法测定不同产地蒺藜药材中蒺藜皂苷 A,结果见表 1。色谱图见图 1。

表 1 样品测定结果 ($n=5$)

Table 1 Determination of samples ($n=5$)

产 地	采集方式	蒺藜皂苷 A/(mg $\cdot$ g ⁻¹)
河北保定	市售品	0.287
河北保定	市售品	0.345
吉林洮南	采集品	0.528
吉林洮南	采集品	0.557
内蒙	采集品	0.604
陕西	采集品	0.331
陕西	采集品	0.307

3 讨论

在实验中曾用甲醇回流提取法、索氏提取法、超声提取法提取样品^[4],证明甲醇回流提取,并采用大孔吸附树脂,醇洗脱的方法所含杂质少,蒺藜皂苷 A 的量高。

蒺藜皂苷 A 无紫外吸收,末端吸收亦不明显,

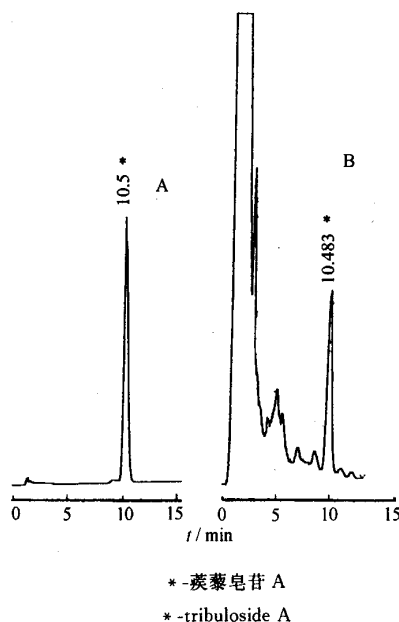


图 1 蒺藜皂苷 A(A)和样品(B)色谱图

Fig. 1 Chromatograms of tribuloside A (A) and sample (B)

因此采用蒸发光散射检测器,建立了 RP-HPLC 测定方法。本方法测定蒺藜皂苷 A,有效成分峰与其相邻峰分离效果好,与其他成分不互相干扰。本方法简便、准确、重现性好,可作为该药材及制剂中该成分的测定方法。

References:

- [1] Ch P. (中国药典) [S]. Vol 1. 2000.
- [2] Zhang J, Li F, Li J. Detective of steroidal saponin of *Tribulus terrestris* [J]. *Res Tradit Chin Med* (中医药研究), 2000, 16(4): 42-43.
- [3] Liu W Y, Duan J A, Ni X W. Detemination of diosgenin contents in *Tribulus terrestris* from different areas [J]. *J Chin Med Mater* (中药材), 2001, 24(6): 396-397.
- [4] Li S Z, Liu H, Zhao H X. Studies on different extract processes of *Tribulus terrestris* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1994, 25(9): 462-463.

改良 Monier-Williams 法测定药材中 SO₂的残留量

陈琴鸣,周海燕,吴迎春,吴查青

(丽水市药品检验所,浙江 丽水 323000)

在我国传统中药材(包括各种粗加工切制片或饮片,下同)加工保管中熏制硫黄具有悠久的历史。然而药材中残留的二氧化硫可对人体产生“过敏性

反应”(allergic-type responses),对某些敏感者造成身体危害甚至死亡。因此世界各国对食品中二氧化硫残留的监管也相当重视,我国也常见查出食品中

收稿日期:2004-12-28

作者简介:陈琴鸣(1966—),男,浙江省缙云县人,1988年毕业于浙江医科大学药理学系,副主任药师,长期从事药品检验工作。

Tel: (0578) 2126848 Fax: (0578) 2138744 E-mail: cqm60224@126.com

二氧化硫超标的报道。韩国已对药材中二氧化硫量控制进行立法,但我国在药材行业,对中药熏制硫磺尚无明确的控制法规,对药材中二氧化硫残留量也无统一的检测方法和限度控制标准,研究报道也较少^[1]。为了解国内市场上药材二氧化硫残留量的实际情况,探索可行的测定方法,本实验采用国际上常用的改良 Monier-Williams 法(简称 MW 法)对市场常用的生晒参等 20 余种药材中的二氧化硫残留量进行了测定,为有关部门制订药材中二氧化硫残留量的控制措施提供参考。

1 仪器与试剂

MW 法的装置由可调温电炉、三口烧瓶(1 000 mL)、分液漏斗(100 mL 或以上)、气体导管、冷凝管(蛇形或双层管)、软管接头和收集器组成,所有接口均为磨砂或能保证不漏气。

3% 过氧化氢液(临时配制,用前滴入甲基红指示液 3 滴,再用 0.01 mol/L 氢氧化钠溶液滴定至溶液变成浅黄色);氮气(体积分数大于 99.999%);盐酸溶液(4 mol/L),氢氧化钠滴定液(0.01、0.05 mol/L),水为蒸馏水,其他所用试剂为分析纯。所有样品均随机购自药材市场、药品经营单位、农贸市场和草药摊。

2 方法

接好装置,将 400 mL 水倒入蒸馏瓶中,安上分液漏斗,在分液漏斗中加 90 mL 盐酸溶液,用冷水通过冷凝管,打开氮气阀,将氮气以 0.2 L/min 通过,收集器中各加入 3% 过氧化氢液 60 mL(并检查有无漏气)。过 15 min,取下分液漏斗,准确称取样品粉末适量,加入 100 mL 5% 乙醇液混匀后,移入蒸馏瓶中,装回分液漏斗,打开阀门,将盐酸溶液注入蒸馏瓶中,至剩下数毫升为止(必要时可停止气流)。迅速加热至沸后,调节电炉,控制蒸馏液滴在 80~90 滴/min,加热 1.75 h,停止加热,加大氮气流速至约 500 mL/min 通气 1 min,待无液滴蒸出后,停止通气,取下收集器,用少量 3% 过氧化氢液清洗气体导管顶端,并将其并入收集器,吸收液用氢氧化钠滴定液(0.01 mol/L 或 0.05 mol/L)进行滴定至溶液显黄色并在 20 s 内不退,计算药材中二氧化硫的量[1 mL 氢氧化钠滴定液(0.01 mol/L)相当于 320 mg 的 SO₂]。

3 结果

按上述方法对 22 种 76 批药材样品的二氧化硫测定结果见表 1。在 23 种 76 批药材样品中,有 15 种 40 批其二氧化硫残留量超过 500 mg/kg,更有 7 种药材 11 份样品超过 3 000 mg/kg,小于 10 mg/kg 限度要求的仅 8 品种 13 批。

表 1 76 批药材中二氧化硫残留量分析表
Table 1 Analysis of sulfur dioxide residue in 76 Chinese medicinal materials

药 材	二氧化硫残留量/(mg·kg ⁻¹)							合计
	0~10	10~100	100~500	500~1 000	1 000~2 000	2 000~3 000	3 000 以上	
生晒参		1	1	2	5		1	10
菊花	1	3		2			1	7
西洋参	4	2	1					7
百合		1			1	1		5
金银花	1	1					3	5
天麻		2	2					4
党参				1	1	1		3
薏苡仁	2	1						3
浙贝母			1	2				3
白芍				1			1	2
白芷				1	1			2
丹参					1		1	2
当归	1		1					2
黄芪	1	1						2
黄芩			1	1				2
北沙参			1	1				2
山药				2				2
延胡索	2							2
枸杞子							2	2
半夏		1		1				2
川贝母	1			1		1		3
麦冬		1		1				2
山慈姑			1	1				2
合计	13	14	9	17	9	3	11	76

4 讨论

4.1 测定方法的选择:硫在药材中主要以游离硫和结合硫的形式存在,游离硫多以硫酸氢盐(HSO_3^{2-})、 SO_2 分子(或活性)和亚硫酸盐(SO_3^-)存在,它们之间存在动态平衡,随环境酸碱度而转化。硫酸氢盐是漂白作用的主要成分, SO_2 分子是抗氧化作用的主要形式,而亚硫酸盐是唯一能与氧气直接反应的形式。在食品行业,检测二氧化硫的法定方法和研究报道很多,特别是近年来随着分析技术的提高,新的方法也不断被采用。常见的二氧化硫的检测方法有:盐酸副玫瑰苯胺法和酸蒸馏法碘液直接滴定法^[2]、MW法^[3]、流动注射分析法^[3~6]、离子排斥液相色谱法^[3,6~8]及各种液相色谱法和离子色谱法,以及化学发光法、电化学法、脉冲极谱法、酶法等。通过分析比较各种方法,认为改良MW法对仪器装置要求简单,一般检验机构均能达到,且能测定总二氧化硫量,因而比较适合用于对药材中 SO_2 残留量的检测,其他如目前报道中较为常见的流动注射法和液相色谱法或离子色谱法虽能比较全面真实反映残留二氧化硫的情况,但由于对设备要求高,难以普及。

4.2 测定条件的选择:由于本研究的主要目的在于了解目前市售药材中的 SO_2 量情况,且MW法也是比较成熟的方法,因而未进行全面的方法学验证,仅对装置进行回收率试验以及空白试验。经空白试验(蒸馏水),结果用0.01 mol/L氢氧化钠液滴定,消耗在0.05 mL以内。采用亚硫酸钠(AR,质量分数大于97%)作为对照进行回收率试验,其回收率为99%,表明装置和试液均能满足测定总硫量的要求。为方便测定及减少氮气的消耗,实验过程中,采用三

套装置连接后进行,但必需注意因压力差异所造成的倒流等情况。

5 结论

从调查的情况及二氧化硫检测的结果来看,药材中熏制硫黄的现象确实比较普遍,因此,有关部门应将加强对药材中熏制硫黄的控制作为“食品药品放心工程”的一个重要内容,在更为全面的调查研究(包括硫黄熏制的必要性,替代硫黄熏制的方法,控制硫黄残留的措施与限度指标,二氧化硫的危害等)基础上,将MW法作为法定测定药材中 SO_2 的标准方法,尽快制订出适合我国实际的控制措施,防止因使用硫黄熏制的药材而造成的人体伤害事件的发生,确保用药安全。

References:

- [1] Wang Z J, Guan X Y, Wang J, et al. Determination of sulfur dioxide in Chinese herbal medicines by iodine titration method [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2000, 31(2): 97-99.
- [2] *Methods of Food Hygienic Analysis—Physical and Chemical Section* (I) [S]. 2004.
- [3] AOAC International. *Official Methods of Analysis of AOAC* [M]. 16th ed. Arlington: AOAC International, 1995.
- [4] Sullivan J J, Hollingworth T A, Wekell M M, et al. Determination of free (pH 2.2) sulfite in wines by flow injection analysis; collaborative study [J]. *Assoc Anal Chem*, 1990, 73(2): 223-226.
- [5] Sullivan J J, Hollingworth T A, Wekell M M, et al. Determination of sulfite in food by flow injection analysis [J]. *Assoc Anal Chem*, 1986, 69(3): 542-546.
- [6] Kim Y K, Koh E, Park S Y, et al. Determination of sulfite in Oriental herbal medicines [J]. *J AOAC Int*, 2000, 83(5): 1149-1154.
- [7] Kim H J. Comparison of the ion exclusion chromatographic method with the Monier-Williams method for determination of total sulfite in foods [J]. *J Assoc Anal Chem*, 1989, 72(2): 266-272.
- [8] Lawrence J F, Chadha R K, Menard C. Comparison of three liquid chromatographic methods with FDA optimized Monier-Williams method for determination of total sulfite in foods [J]. *J Assoc Anal Chem*, 1990, 73(1): 77-79.

海南山蛭对温度、湿度和光强度的反应

谭恩光

(中山大学中山医学院,广东 广州 510089)

有关山蛭对温度、湿度、光强度适应的研究较少。Stammers^[1]认为山蛭吸附到37℃物体。海南山蛭喜欢爬向30~35℃,栖息于15.1%~25.73%含水量的土壤^[2]。

本文研究海南山蛭对温度、湿度、光强度3个单因子及3个因子综合的反应。山蛭是陆生吸血蛭类,唾液腺内含有抗血液凝固的山蛭素,山蛭作为中药材也有活血化瘀作用^[3]。本研究为山蛭防治提

收稿日期:2004-11-02

基金项目:国家自然科学基金资助项目(3880086、39160017);广东省医学基金资助(1996);广东省中医药基金资助(200011)

作者简介:谭恩光,男,广东阳江人,教授,研究方向为蛭类及在医学上应用。E-mail: Tananguang@21cn.com