

脉冲光激发系统法检测辐照中药材方法的建立

毕福钧, 张立雯, 林 彤*, 江英桥*

广州市药品检验所, 广东 广州 510160

摘要: **目的** 建立辐照中药材的系统检测方法, 为评价中药材质量及安全用药提供参考。**方法** 利用脉冲光激发光系统 (PSL) 研究不同来源不同品种中药材在一系列辐照剂量 (1、2、4、6、8、10 kGy) 辐射后光子计数率的变化规律。以光子计数率 700 为筛查阈值, 对中药材样品进行辐照初筛; 以 1 kGy 作为校正剂量对光子计数率高于 700 的样品进行校正 PSL。**结果** 选定的 28 批中药材样品经上述一系列辐照剂量辐射后, 光子计数率均比辐照前大幅增加; 连续测定同一份样品 4 次, 与第 1 次相比, 光子计数率均呈现 $40\% \pm 10\%$ 、 $60\% \pm 10\%$ 和 $70\% \pm 10\%$ 的下降规律。辐照初筛的 403 批中药材样品中, 光子计数率低于 700 的有 307 批, 占 76.2%; 光子计数率高于 700 的有 96 批, 占 23.8%, 其中经校正 PSL 法检测后依法判定为辐照过的阳性样品 1 批, 占全部样品的 0.25%。**结论** 本法简单可靠, 准确度高, 可用于辐照中药材的系统筛查。

关键词: 辐照; 中药材; PSL 筛查法; 校正 PSL 法; 光子计数率

中图分类号: R282.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2012)11-2279-05

Establishment of testing method for irradiation of traditional Chinese medicinal materials using PSL system

BI Fu-jun, ZHANG Li-wen, LIN Tong, JIANG Ying-qiao

Guangzhou Institute for Drug Control, Guangzhou 510160, China

Abstract: Objective To establish a pulsed photo stimulated luminescence (PSL) system testing method for irradiation of traditional Chinese medicinal materials (TCMM) and to provide the basis for quality evaluation and safely use of TCMM. **Methods** PSL system was used to research the photon count rate (PCR) principle of different kinds of TCMM from various habitats after irradiation by 1, 2, 4, 6, 8, and 10 kGy. PCR 700 was chosen as the threshold to previously classify all the samples. And 1 kGy was used to calibrate the samples with PCR over 700 using PSL. **Results** After a series of irradiation, the PCR of the 28 batches of TCMM all substantially increased. While testing the same sample four times continuously, the PCR comparing to the first time decreased by $40\% \pm 10\%$, $60\% \pm 10\%$, and $70\% \pm 10\%$, respectively. Among 403 batches of TCMM, PCR of 307 batches of samples were below 700 (76.2%), while 96 batches of samples were above 700 (23.8%), and calibrated PSL confirmed one irradiated TCMM sample (0.25%) finally. **Conclusion** This method is simple, reliable, and accurate, and could be used for system screening of irradiated TCMM.

Key words: irradiation; traditional Chinese medicinal materials (TCMM); pulsed photo stimulated luminescence (PSL) method; calibrated PSL method; photon count rate (PCR)

常用的灭菌方法有热压灭菌法、微波灭菌法、 ^{60}Co - γ 射线辐照灭菌法等^[1]。 ^{60}Co - γ 射线辐照灭菌法因具有方便、快速和杀菌力强等优点, 越来越受到人们的青睐, 在食品保鲜、卫生材料、手术器械等方面的应用日益广泛。 ^{60}Co 辐照技术在药品领域也有应用, 但中药材化学成分复杂而且差异很大, 例如龙胆、秦艽等药材经辐照后疗效会受到影响^[2]。

1997 年卫生部已经颁布“ ^{60}Co 辐照中药灭菌剂量标准” (内部试行), 防止滥用辐照灭菌。因此, 对未知样品进行相关的辐照筛查检测具有极其重要的意义。目前, 国内外针对辐照样品 (包括中药和中成药等) 的检测筛查方法有很多, 如电子自旋共振光谱检测法 (ESR)、荧光显微镜观察法/平板技术法 (DEFT/APC)、热释光分析法 (TL) 和光激光成像

收稿日期: 2012-03-13

基金项目: 国家科技重大专项课题 (2009ZX09308-006); 广东省科技计划项目 (2010B030700002)

作者简介: 毕福钧 (1982—), 男, 硕士, 主管中药师, 主要从事药品检验和质量标准研究工作。Tel: (020)26282368-335 E-mail: bfujun@hotmail.com

*通讯作者 林 彤 Tel: (020)26282368-335 E-mail: lint@gzfd.gov.cn

江英桥 E-mail: jiangyq@gzfd.gov.cn

网络出版时间: 2012-10-19 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/12.1108.R.20121019.1041.010.html>

检测方法 (PSL) 等^[3]。本实验利用 PSL 系统, 通过研究不同品种中药材辐照前后光子计数率的变化规律, 建立先以光子计数率 700 为阈值, 对中药材样品进行辐照初筛, 再以校正 PSL 法进行确证的辐照中药材 PSL 系统检测法。方法简便可靠, 准确度高, 为评价中药材质量及安全用药提供参考。

1 材料

400 万居里 ⁶⁰Co 源辐照装置 (广州华大生物科技有限公司); SURRC PPSL 辐照食品检测仪 (英国苏格兰大学研究和反应堆中心研制); 带盖培养皿 (Bibby Sterilin Ltd. Stone, Staffs, 英国); 辣椒粉阴性对照 [Mc CoRMick (UK) LTD. 批号: SP12723]; 辣椒粉阳性对照 [经 8.7 kGy 辐照剂量辐射, Mc CoRMick (UK) Ltd. 批号: SP12723]。所有样品均由广州市药品检验所提供, 并由广州市药品检验所侯惠婵中药师和刘柏英中药师鉴定, 见表 1。

表 1 样品信息

Table 1 Information of samples

编号	名称	拉丁名	部位	产地
1	巴戟天	<i>Morinda officinalis Radix</i>	根	广东
2	菊花	<i>Chrysanthemi Flos</i>	头状花序	浙江
3	侧柏叶	<i>Platycladi Cacumen</i>	枝梢和叶	河北
4	川牛膝	<i>Cyathulae Radix</i>	根	四川
5	木香	<i>Aucklandiae Radix</i>	根	云南
6	白芷	<i>Angelicae Dahuricae Radix</i>	根	四川
7	天花粉	<i>Trichosanthis Radix</i>	根	河北
8	西洋参	<i>Panacis Quinquefolii Radix</i>	根	吉林
9	板南根	<i>Isatidis Radix</i>	根	安徽
10	茯苓	<i>Poria</i>	菌核	云南
11	北沙参	<i>Glehniae Radix</i>	根	辽宁
12	大腹皮	<i>Arecae Pericarpium</i>	果皮	海南
13	龙胆	<i>Gentianae Radix et Rhizoma</i>	根和根茎	浙江
14	木贼	<i>Equiseti Hiemalis Herba</i>	地上部分	河北
15	天冬	<i>Asparagi Radix</i>	块根	四川
16	芡实	<i>Euryales Semen</i>	成熟种仁	广东
17	荆芥	<i>Schizonepetae Herba</i>	地上部分	江苏
18	大枣	<i>Jujubae Fructus</i>	果实	河南
19	桑叶	<i>Mori Folium</i>	叶	广东
20	泽泻	<i>Alismatis Rhizoma</i>	块茎	福建
21	桑白皮	<i>Mori Cortex</i>	根皮	江苏
22	肉桂	<i>Cinnamomi Cortex</i>	树皮	广西
23	佛手	<i>Citri Sarcodactylis Fructus</i>	果实	广东
24	蒲黄	<i>Typhae Pollen</i>	花粉	广东
25	甘草	<i>Glycyrrhizae Radix et Rhizoma</i>	根和根茎	宁夏
26	丹参	<i>Salviae Miltiorrhizae Radix et Rhizoma</i>	根和根茎	河南
27	知母	<i>Anemarrhenae Rhizoma</i>	根茎	河北
28	厚朴	<i>Magnoliae Officinalis Cortex</i>	干皮、根皮及枝	云南

2 方法

2.1 仪器参数设置及校正

测量周期为 60 s; 以光子计数率 700 为阈值。按暗计数、光计数、空样品容器、阴性对照和阳性对照顺序测定相应计数, 以保证仪器状态正常。暗计数应小于 50; 空容器光子计数率应小于 700。

2.2 辣椒粉阴性对照制备

精密称取未经辐照的辣椒粉阴性对照约 1.0 g (避光操作), 平铺于皮氏皿中, 测得光子计数率, 应小于 700。

2.3 辣椒粉阳性对照制备

精密称取经 8.7 kGy 辐照剂量辐射的辣椒粉阳性对照约 1.0 g (避光操作), 平铺于皮氏皿中, 测得光子计数率, 应大于 5 000。

2.4 供试品制备

取各批次样品粉末 (过 5 号筛) 约 2.0 g (避光操作), 平铺于皮氏皿中, 盖上皮氏皿盖子, 备测。

2.5 筛查 PSL 法

平行称取 3 份供试品, 其中 1 份连续测定 4 次, 其余 2 份各测 1 次, 取各份首次测得的光子计数率计算平均值; 以光子计数率 700 为阈值, 对样品进行初筛。

2.6 校正 PSL 法

经 PSL 筛查后 (光子计数率不低于 700) 的样品, 盖上皮氏皿盖子, 以防样品的损失或污染。将该样品置于 1 kGy 辐照剂量下照射后, 再次进行 PSL 测定。

2.7 结果判定标准

根据研究结果, 结合欧洲标准^[4], 制定辐照中药材 PSL 检测法的结果判断标准。筛查 PSL 值 < 阈值 700, 表示样品未经过辐照处理。筛查 PSL 值 ≥ 阈值 700, 表示样品可能经过辐照处理, 需要校正 PSL 法辅助判断。校正 PSL 值较筛查 PSL 值轻度增加 (即校正 PSL 值/筛查 PSL 值 < 10), 且连续测定同一份样品 4 次, 光子计数率呈现第 2 次较第 1 次下降 40% ± 10%, 第 3 次较第 1 次下降 60% ± 10%, 第 4 次较第 1 次下降 70% ± 10% 的规律, 表示样品经过辐照处理。校正 PSL 值较筛查 PSL 值显著增加 (即校正 PSL 值/筛查 PSL 值 ≥ 10), 表示样品未经过辐照处理。

3 结果

3.1 辐照前后样品光子计数率比较

考虑到中药入药部位 (根、根茎、花、果实等) 的不同, 选取不同来源不同品种的 28 批中药材样

品, 分别经一系列的辐照剂量 (1、2、4、6、8、10 kGy) 辐射后, 按“2.5”项下方法测定光子计数率, 结果见表 2。结果显示, 28 批中药材样品在不同辐照剂量辐射后的光子计数率与辐照前相比, 均存在

显著差异 (相差一个数量级以上, 即 10 倍以上)。因此, 以辐照与未辐照的比值 (即校正 PSL 与筛查 PSL 的比值) 不超过 10 作为未知中药材样品经过辐照的判定依据之一。

表 2 辐照前后样品光子计数率 ($n=3$)
Table 2 PCR of samples before and after irradiation ($n=3$)

编号	光子计数率							辐照与未辐照比值
	未辐照	1 kGy 辐照	2 kGy 辐照	4 kGy 辐照	6 kGy 辐照	8 kGy 辐照	10 kGy 辐照	
1	359	10 898	31 682	35 257	37 222	32 548	44 931	30~ 125
2	409	247 620	704 274	907 559	798 862	986 462	987 630	605~2 415
3	541	93 431	266 046	306 537	386 267	349 841	387 185	173~ 716
4	497	34 541	100 169	141 295	150 882	156 955	180 988	69~ 364
5	375	21 534	50 982	68 577	84 289	75 356	93 074	57~ 248
6	412	247 008	807 775	769 764	842 379	880 749	847 408	600~2 138
7	697	1 003 149	2 484 378	3 377 328	3 106 922	3 280 314	2845 475	1 439~4 706
8	505	104 876	320 293	439 054	491 952	433619	437 955	208~ 974
9	441	426 536	1 129 919	1 446 153	1 585 323	1 556 254	1 668 393	967~3 783
10	432	86 855	249 798	279 250	373 336	323 978	308 032	201~ 864
11	379	203 188	582 536	649 936	823 288	869 351	757 606	536~2 294
12	298	8 892	16 006	22 254	28 913	27 684	33 410	30~ 112
13	420	43 714	102 217	132 225	169 454	146 544	177 157	104~ 422
14	707	124 758	356 626	470 145	518 211	514 893	530 088	176~ 750
15	611	119 877	259 694	373 032	362 065	401 815	466 871	196~ 764
16	374	8 120	26 880	64 766	30 455	48 219	32 954	22~ 173
17	504	423 845	1 222 618	1 560 283	1 583 904	1 700 922	1 473 194	841~3 375
18	815	30 239	68 088	89 854	100 692	110 880	111 145	37~ 136
19	646	63 458	170 086	257 699	258 547	278 734	242 411	98~ 375
20	475	39 981	66 636	93 763	98 012	132 603	119 283	84~ 279
21	512	38 665	125 095	141 715	140 844	151 216	172 181	76~ 336
22	345	11 163	29 667	39 529	36 601	34 709	36 080	32~ 115
23	799	51 361	145 312	180 385	212 721	188 107	189 037	64~ 266
24	2 566	164 984	434 706	560 681	661 196	516 032	546 261	64~ 258
25	2 266	169 684	519 138	802 879	747 465	891 180	894 884	75~ 395
26	1 332	311 217	860 637	1 025 839	1 169 169	1 199 168	1 070 790	234~ 900
27	510	162 061	454 586	608 907	686 846	718 037	680 339	318~1 408
28	466	10 674	28 107	32 769	34 962	34 683	54 543	23~ 117

3.2 辐照前后样品光子计数率的变化规律

取上述经 1、2、4、6、8、10 kGy 辐照的 28 批中药材样品各一份, 连续测定 4 次, 计算每一次测定较第 1 次测定样品光子计数率降低的百分数, 结果见表 3。结果显示, 连续测定 4 次时, 未辐照的样品光子计数率变化规律不明显; 经不同辐照剂量辐照后, 样品

光子计数率均呈现第 2 次较第 1 次下降 $40\% \pm 10\%$, 第 3 次较第 1 次下降 $60\% \pm 10\%$, 第 4 次较第 1 次下降 $70\% \pm 10\%$ 的递减规律。因此, 可以将上述递减规律作为未知中药材经过辐照的判定依据之一。

3.3 样品 PSL 系统筛查结果

取所收集到的 403 批中药材样品, 按“2.5”项与

表 3 与第 1 次比较连续测定样品光子计数率的变化 ($n=3$)Table 3 PCR change of continuous determination compared with the 1st evolution of samples ($n=3$)

编号	未辐照光子计数率变化值 / %			辐照光子计数率变化值 / %		
	第 2 次	第 3 次	第 4 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次
1	16.4	-2.0	-2.0	-35.0~-48.1	-51.3~-63.8	-60.6~-71.9
2	-18.8	-9.3	1.3	-37.8~-46.1	-55.5~-64.0	-65.4~-72.9
3	-27.8	10.6	-22.4	-35.6~-45.0	-51.8~-61.6	-62.7~-71.7
4	-0.5	-17.4	-31.7	-38.2~-45.1	-53.9~-62.2	-64.2~-71.4
5	-7.3	-20.0	-2.9	-34.8~-45.2	-50.0~-61.8	-62.4~-72.2
6	-32.2	-19.4	-34.6	-37.8~-45.6	-53.7~-64.0	-64.1~-73.7
7	-33.7	-44.3	-39.7	-40.2~-47.7	-55.7~-65.4	-67.1~-74.8
8	67.2	27.9	48.3	-41.7~-44.9	-58.5~-62.8	-68.6~-72.7
9	38.2	26.7	32.4	-38.1~-48.3	-55.1~-65.6	-62.4~-73.9
10	-34.0	46.9	-16.4	-40.6~-48.6	-57.2~-66.6	-67.9~-75.4
11	-11.2	-13.0	7.1	-35.8~-50.6	-53.7~-68.0	-63.2~-76.9
12	27.8	24.8	28.2	-39.0~-49.3	-55.8~-65.3	-65.4~-75.0
13	-14.6	-32.5	1.7	-37.2~-40.9	-54.7~-58.8	-66.3~-69.4
14	-3.2	-11.5	-37.3	-37.3~-44.4	-53.9~-62.2	-62.1~-71.4
15	-5.3	9.9	12.5	-40.4~-45.4	-57.3~-62.9	-66.9~-72.5
16	-1.0	38.7	-4.3	-33.7~-48.7	-50.3~-65.4	-60.6~-76.5
17	5.9	-30.6	-31.1	-35.5~-42.2	-51.7~-60.3	-60.8~-71.9
18	-25.7	-11.8	-12.8	-35.2~-42.3	-53.0~-69.3	-62.6~-74.1
19	-1.1	-8.7	-34.2	-37.1~-45.2	-53.6~-61.6	-62.1~-71.5
20	-9.5	-1.4	-29.5	-41.8~-45.1	-58.1~-63.5	-67.6~-72.6
21	5.8	-7.9	-36.0	-36.9~-48.3	-53.8~-65.5	-62.4~-74.6
22	-1.8	33.8	11.6	-42.2~-49.3	-57.0~-67.8	-67.5~-75.7
23	16.4	-25.4	-10.6	-35.8~-48.4	-52.9~-66.6	-62.6~-76.0
24	-12.1	-30.7	-48.6	-38.6~-47.9	-54.9~-65.7	-65.5~-74.7
25	-21.9	-30.7	-40.0	-37.1~-45.9	-54.1~-63.8	-64.0~-73.8
26	-30.6	-35.3	-44.3	-36.4~-42.6	-54.6~-62.0	-63.7~-72.0
27	1.4	-24.9	-16.3	-36.3~-43.6	-51.3~-62.0	-62.8~-71.0
28	-5.3	7.5	-19.4	-37.3~-47.0	-50.4~-64.2	-59.6~-73.9

“2.6”项下方法测定,依据“2.7”项下标准判定。其中,光子计数率低于 700 的有 307 批,占 76.2%,这些样品均未辐照;光子计数率高于 700 的有 96 批,占 23.8%,这些样品需要经校正 PSL 法确证,最终筛查出辐照阳性样品 1 批(珍珠层粉),占全部样品的 0.25%。

4 讨论

大多数中药中均能发现矿物残渣,当暴露在电离辐射中时,这些矿物质能通过束缚在结构空隙或杂质中的载体储存能量。当受到激发光刺激时,这些储存的能量会以光子的形式释放出来,形成激发

光谱。筛查 PSL 法根据释放的光子数多少来筛查中药是否经过电离辐射^[4]。欧洲标准(EN) 13751:2002^[4],以筛查样品信号等级与两个阈值(低阈值 700 和高阈值 5 000)相比,大部分的辐照样品产生很强的高于高阈值水平的信号。信号若低于低阈值 700 表明样品未经过辐照。信号介于两个阈值之间表明其为可疑,需要进一步的检测。

由于不同的中药材在产地来源、药用部位、品种等方面存在比较大的差异,其对光激发的响应能力也不一致,像薏苡仁等低敏感性品种和猪苓等高敏感性品种,单纯以低阈值 700 和高阈值 5 000 是

很难判断其是否辐照过。考虑到欧洲标准(EN) 13751:2002 在结果判定上存在一定的局限性,本实验结合筛查PSL法的原理和中药的特点,通过对大量中药材样品辐照前后光子计数率的变化规律以及校正PSL法中光子计数率显著增加的幅度进行研究,建立了先以光子计数率700为阈值,对中药材样品进行辐照初筛,再以校正PSL法进行确证的辐照中药材PSL系统检测法。

参考欧洲标准(EN) 13751:2002,筛查PSL法采用光子计数率700作为阈值,校正PSL法以1 kGy作为校正辐照剂量。前期实验还对不同粒度、光照

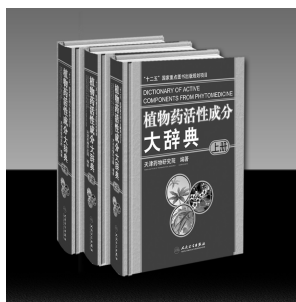
强度、水分等因素对中药材样品光子计数率的影响进行了研究,确定了辐照中药材PSL筛查法的最佳条件。

参考文献

- [1] 孙建宇. ^{60}Co - γ 射线辐照灭菌在中药及制剂中的应用研究[J]. 中国药师, 2006, 9(5): 464-465.
- [2] 李计萍. γ 射线辐照灭菌法在中药及其制剂中应用现状和相关问题讨论[J]. 中国中药杂志, 2007, 32(19): 2078-2081.
- [3] 王 锋, 王志东, 周洪杰, 等. 辐照食品检测技术与标准[J]. 食品与机械, 2009, 25(5): 142-144.
- [4] 欧洲标准(EN) [S]. 2002.

“十二五”国家重点图书出版规划项目

《植物药活性成分大辞典》(上、中、下册)



植物中的活性成分是植物药发挥疗效的物质基础,植物活性成分研究是阐释植物药的生物活性、临床疗效和毒性的必要手段,也是新药发现和创制的可行途径,更是中药药效物质基础研究、质量控制以及配伍合理性及作用规律研究的前提和基础。近些年来,随着国际上植物化学以及天然药物化学学科的迅速发展,大量的植物活性成分被研究和报道,形成大量、丰富的植物活性成分研究的信息源。但是,这些资料作为原始文献散在于成千上万的中外学术期刊上,不能满足读者对植物活性成分的系统了解、方便查阅和迅速掌握的需要。

天津药物研究院在国家科技部和原国家医药管理局新药管理办公室支持下,在建立“植物活性成分数据库”的基础上,组织科研人员经过几年的艰苦努力编纂了大型工具书《植物药活性成分大辞典》。本套书分上、中、下共三册,共收载植物活性成分8 719个,共约700万字。正文中每个活性成分包含英文正名、中文正名、异名(异名之间用分号隔开)、化学名、结构式、分子式和分子量、理化性状(晶型、熔点、溶解性、旋光、紫外、红外、质谱、氢谱和碳谱)、植物来源、生物活性等项内容。并于下册正文后附有三种索引——植物药活性成分中文名、植物药活性成分英文名和植物拉丁名索引。全书涵盖大量国内外专业期刊的翔实数据,内容丰富、信息量大,具有反映和体现信息趋时、简便实用的特色;作者在注重数据科学性、系统性的同时,着眼于全球药物研发前沿需求与我国市场实际应用的结合,为新药研究人员选题、立项、准确评价成果提供快速、简便、有效的检索途径,为植物药的开发、利用提供疗效优异、结构独特的活性分子或先导化合物。

本套书的出版必将为我国“十二五”医药事业发展和天然药物产业发展提供翔实而可靠的科学数据和技术支撑,为促进植物药资源的利用,重大创新药物的研究以及促进特色产业的可持续发展提供趋时的数据资源和检索途径。

该书已批准列入“十二五”国家重点图书出版规划项目,于2011年11月由人民卫生出版社出版发行,大16开精装本,每套定价588元。