

原位电离技术快速判定青黛中掺假药材的应用案例

前言

中药的使用在我国已有数千年的历史，在疾病的预防、治疗和养生保健方面做了卓越贡献，是中国优秀医药文化的代表。而包括中药材、中药饮片和中成药在内中药，又是我国现代临床用药的重要组成部分。2016 年我国中药进出口高达 46 亿美元，随着世界范围内中药关注度的提高，中药安全性已成为制约我国中医药发展和中药国际化的瓶颈。

中药安全性的一个代表性问题是掺假掺伪事件频发，尤其是中药材利用有毒化学染色剂以次充好屡禁不止。据文献报道，市场上青黛中孔雀石绿的含量范围在几十到几百 mg/g 之间，

青黛，为爵床科植物马蓝、蓼科植物蓼蓝或十字花科植物菘蓝的叶或茎叶经加工制得的干燥粉末或团块，具有清热解毒，凉血消斑，泻火定惊等功效。主治温毒发斑、血热吐衄、小儿惊痫、口疮、喉痹，亦为中医常用吹喉散之主要成分。但在中药材市场中，掺伪造假现象屡禁不止，其中染色掺伪尤为严重。而工业染料孔雀石绿是青黛主要的染色剂之一，孔雀石绿属于人工合成的三苯甲烷类工业染料，既是染料，也是杀真菌、细菌和寄生虫的药物，长期超量使用可致癌，无公害水产养殖领域国家明令禁止添加。

青黛的现行检验标准为《中国药典》2010 年版一部，国家食药总局发布的《中药材及中药饮片药品检验补充检验方法和检验项目批准件》中测定黄柏中孔雀石绿采用编号为 2011002 的方法，利用高效液相色谱法进行判断。

本研究基于小型质谱分析系统开发了青黛中孔雀石绿的实时快速检测方法，无需繁琐的样品前处理，无需耗时的色谱分离，1 步操作 1min 完成样品分析，本方法的检出限为 2mg/kg。

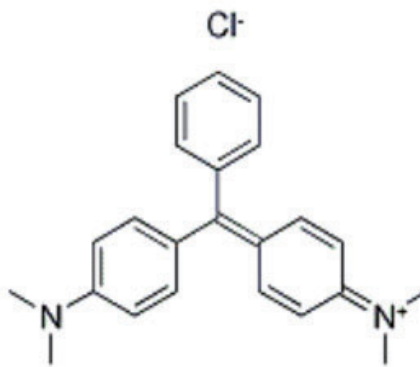


图 1 A. 含非法孔雀石绿染色的中药材；B. 孔雀石绿结构式。

实验部分

1.1 仪器及材料

Mini β B1001 小型质谱分析系统；

快速检测试剂包（含 PCS 试剂盒、微量液体取样器、快速检测专用溶剂-A01）；

快速检测试剂包（含 PCS 试剂盒、微量固体取样器、快速检测专用溶剂-A01）。

1.2 分析条件

电离模式：正离子模式。

检测方式：子离子扫描，监测离子对见表 1。

表 1 监测离子对

化合物中英文名称	CAS 编号	母离子	子离子
孔雀石绿; Pigment Green 18	569-64-2	329	208、313

1.3 实验方法

1.3.1 实验样品

孔雀石绿，CAS 569-64-2，纯度未知，淘宝。准确称取 10mg 孔雀石绿标准品于 10mL 容量瓶中，加甲醇溶解并定容，配置成浓度为 1000 μ g/mL 的孔雀石绿储备溶液。使用时稀释至所需浓度。

市售青黛粉末存于密封袋中，干燥保存。

1.3.2 标准溶液检测

用微量液体取样器蘸取一次标准溶液，加载于 PCS 试剂盒样品窗口的纸基上，而后加载 5 滴快速检测专用溶剂-A01 于试剂盒的溶剂窗口，将试剂盒插入质谱仪进样口，进行质谱分析。

1.3.3 样品检测

用微量固体取样器移取一平勺青黛粉末（约 5mg），加载于 PCS 试剂盒样品窗口的纸基上，而后加载 5 滴快速检测专用溶剂-A01 于试剂盒的溶剂窗口，将试剂盒插入质谱仪进样口，进行质谱分析。

实验结果

孔雀石绿标准品的子离子扫描谱图、阴性青黛中孔雀石绿子离子扫描谱图、阳性青黛中孔雀石绿子离子扫描谱图见图 2，图 3，图 4。

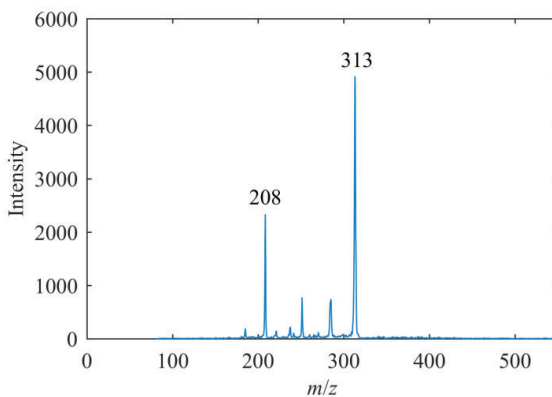


图 2 20 μ g/mL 孔雀石绿标准溶液子离子扫描质谱图

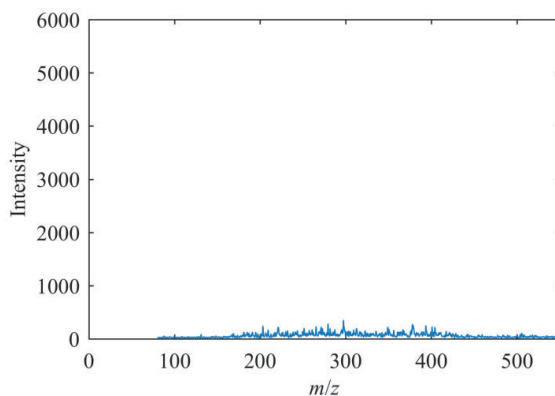


图3 阴性青黛样品中孔雀石绿离子扫描质谱图

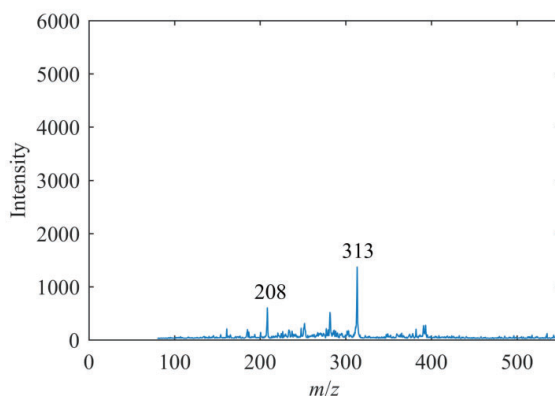


图4 阳性青黛样品中孔雀石绿离子扫描质谱图

结论

本方法使用 Mini β 小型质谱分析系统建立了快速测定青黛中孔雀石绿的方法, 该方法无需对样品进行复杂的前处理及色谱分离, 使用 PCS 试剂盒作为集合了样品萃取功能的离子源, 可以通过简单的一步操作快速完成青黛中孔雀石绿的定性半定量分析。这对于中药材掺伪染色的现场快速甄别提供了简单有效的解决方案。