

## 原位电离技术快速判定黄柏中掺假药材的应用案例

### 前言

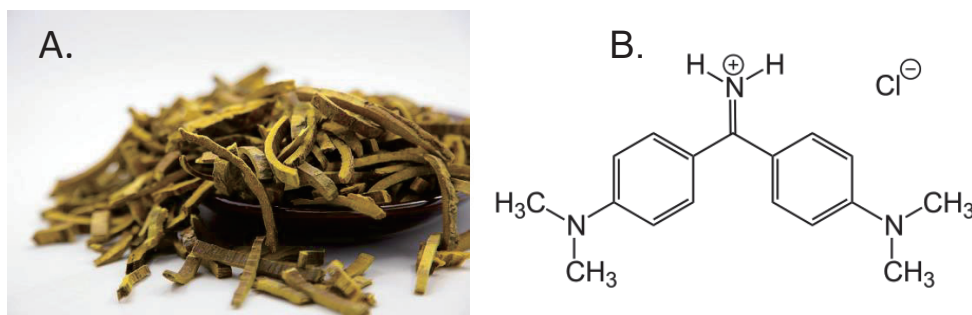
中药的使用在我国已有数千年的历史，在疾病的预防、治疗和养生保健方面做了卓越贡献，是中国优秀医药文化的代表。而包括中药材、中药饮片和中成药在内中药，又是我国现代临床用药的重要组成部分。2016 年我国中药进出口高达 46 亿美元，随着世界范围内中药关注度的提高，中药安全性已成为制约我国中医药发展和中药国际化的瓶颈。

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。2015 年 10 月 23 日，国家食药总局通报了 9 批中药材及中药片检出金胺 O 的通告，其中 7 批为黄柏，成为金胺 O 染色的重灾区。据文献报道，市场上黄柏中金胺 O 的含量范围是 40~1100mg/kg。

黄柏，为芸香科植物黄皮树的干燥树皮，最早的药用记载可追溯到《神农本草经》，习称“川黄柏”。剥取树皮后，除去粗皮，晒干而成。据《中华人民共和国药典》（2015 版）记述，黄柏具有清热燥湿、泻火除蒸、解毒疗疮之功效，广泛用于湿热泻痢、黄疸尿赤、疮疡肿毒、湿疹湿疮等症。

金胺 O 是一种黄柏中常见的非法化工色素，被国际癌症研究所（IARC）列为人类致癌化合物，主要用于醋酸纤维、棉织品的染色，和纸张、皮革、油漆等的着色。我国也早在 2008 年即被卫生部列为非食用物质，在中药材、中药饮片和中成药中均不得检出。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》中测定黄柏中金胺 O 采用编号为 2010003 的方法，利用薄层色谱法进行判断。

本研究基于小型质谱分析系统开发了黄柏中金胺 O 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 0.5mg/kg。



图示 1 A. 黄柏； B. 金胺 O 结构式。

### 实验部分

#### 1.1 仪器及材料

Mini  $\beta$  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         |
|------------------|-----------|-----|-------------|
| 金胺 O; Auramine O | 2465-27-2 | 268 | 147、122、107 |

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 实验样品

金胺 O, CAS 2465-27-2, 纯度 60%, J&K。准确称取 10mg 金胺 O 标准品于 10mL 容量瓶中, 加甲醇溶解并定容, 配置成浓度为 600 $\mu$ g/mL 的金胺 O 储备溶液。使用时稀释至所需浓度。

市售黄柏样品用剪刀剪碎后存于密封袋中, 常温保存。

#### 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黄柏碎末 (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

利用本方法对市场随机购买的 10 批黄柏进行检测, 发现有一批次黄柏呈金胺 O 阳性, 检测结果见表 2。依据金胺 O 特征子离子的响应强度进行外标法单点半定量, 该阳性黄柏中金胺 O 的含量约为 68mg/kg, 该浓度在文献报道的浓度范围之内。

表 2 市场随机购买的 10 批黄柏金胺 O 检测结果

| 编号 | 检测结果   | 编号 | 检测结果   |
|----|--------|----|--------|
| 1  | 阳性 (+) | 6  | 阴性 (-) |
| 2  | 阴性 (-) | 7  | 阴性 (-) |
| 3  | 阴性 (-) | 8  | 阴性 (-) |
| 4  | 阴性 (-) | 9  | 阴性 (-) |
| 5  | 阴性 (-) | 10 | 阴性 (-) |

金胺 O 标准溶液子离子扫描谱图、阴性黄柏中金胺 O 子离子扫描谱图、阳性黄柏中金胺 O 子离子扫描谱图见图 2, 图 3, 图 4。

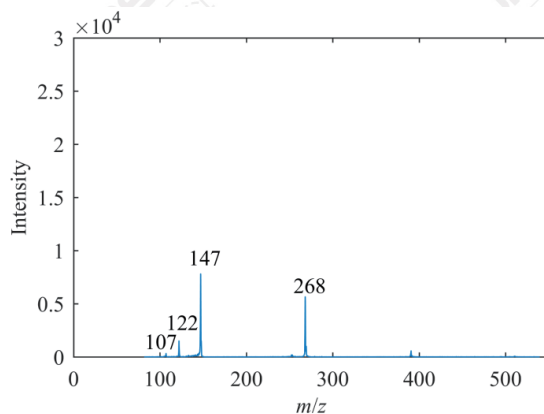


图2 20µg/mL 金胺 O 标准溶液离子扫描质谱图

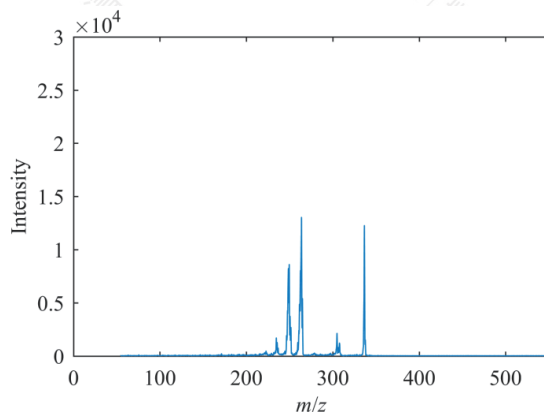


图3 阴性黄柏样品中金胺 O 子离子扫描质谱图

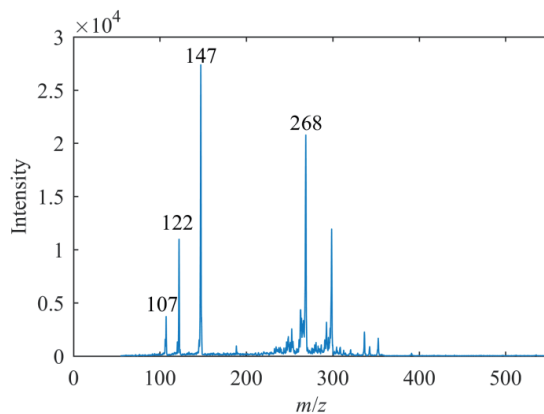


图4 阳性黄柏样品中金胺 O 子离子扫描质谱图

## 结论

本方法使用 Mini  $\beta$  小型质谱分析系统建立了快速测定黄柏中金胺 O 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黄柏中金胺 O 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。