

doi:10.3969 / j.issn.1006 - 4931.2022.19.012

罂粟壳炮制前后无机元素含量差异及地域分布特点*

徐继军,张明童[△],李冬华,宋平顺,马 潇

(甘肃省药品检验研究院·甘肃省中藏药检验检测技术工程实验室·国家药品监督管理局中药材及饮片质量控制
重点实验室,甘肃 兰州 730070)

摘要:目的 探讨罂粟壳炮制前后无机元素含量的差异,以及不同产地罂粟壳中无机元素的地域分布特点。**方法** 采用超级微波消解仪对样品进行前处理,采用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定罂粟壳及其炮制品蜜罂粟壳中37种无机元素的含量。射频功率为1 200 W,雾化气压力为100 psi,雾化温度为2℃,等离体气体流速为18.0 L/min,氦气(He)碰撞压力为0.1 MPa,脉冲电压为800 V,辅助气体流速为0.8 L/min,载气流速为0.86 L/min,冷却循环水温度为20℃,测定模式为He模式。将含量导入SIMCA 14.0软件,通过正交偏最小二乘判别分析(OPLS-DA)法分析张掖产和金昌产样品的分布特点。**结果** 罂粟壳和蜜罂粟壳中银、砷、镉、汞、钼、钒、钇、钴、锂、铜、锆元素含量有显著差异($P<0.05$),其中炮制后钼、钒、钇、钴、锂、锆元素的含量均较炮制前显著增加,银、砷、镉、汞、铜元素的含量均较炮制前显著降低;铍、鎘、铀、钨、钐、钦、镭、铟、镓、铊、铪、铱元素的含量均低于检测限。OPLS-DA模型得分图显示,罂粟壳和蜜罂粟壳均表现为明显聚类,不同产地罂粟壳样品点无重叠。砷、钕、铈、铜、锰、镉、钇、锆、汞、铜、钼、锂、银、钫元素的变量权重(VIP)均大于1,为其差异性无机元素。**结论** 罂粟壳炮制可达到减毒增效作用,其中无机元素含量的地域分布特征明显,可为罂粟壳的产区区分提供依据。

关键词: 罂粟壳; 无机元素; 电感耦合等离子体质谱法; 正交偏最小二乘判别分析法; 含量变化; 地域分布

中图分类号:R932:R284.1

文献标志码:A

文章编号:1006-4931(2022)19-0063-05

Content Differences of Inorganic Element in Papaveris Pericarpium Before and After Processing and Their Area Distribution Characteristics

XU Jijun, ZHANG Mingtong, LI Donghua, SONG Pingshun, MA Xiao

(Gansu Institute for Drug Control · Gansu Inspection and Testing Technical Engineering Laboratory for Chinese Herbal and Tibetan Medicine ·
NMPA Key Laboratory for Quality Control of TCM, Lanzhou, Gansu, China 730070)

Abstract: Objective To investigate the differences of inorganic element content in Papaveris Pericarpium before and after the processing, and the area distribution characteristics of inorganic elements in Papaveris Pericarpium from different producing areas. **Methods** The samples were pretreated by the super microwave digestion instrument, and the contents of 37 inorganic elements in Papaveris Pericarpium and honey – stir – baked Papaveris Pericarpium were determined by the inductively coupled plasma – mass spectrometry (ICP – MS). The radio frequency power was 1 200 W, the atomization pressure was 100 psi, the atomization temperature was 2 ℃, the flow rate of plasma gas was 18.0 L / min, the collision pressure of helium (He) was 0.1 MPa, the pulse voltage was 800 V, the flow rate of auxiliary gas was 0.8 L / min, the flow rate of carrier gas was 0.86 L / min, the temperature of cooling circulating water was 20 ℃, and the determination mode was He mode. The contents of the above 37 inorganic elements were imported into the SIMCA 14.0 software, and the distribution characteristics of inorganic elements in Zhangye and Jinchang samples

*基金项目:甘肃省药品科研项目[2019GSMPA018];甘肃省药品产业技术扶持项目[2019KF011];中药材及饮片质量控制重点实验室项目[2020GSMPA-KL06-1,2020GSMPA-KL15,2021GSMPA-KL06];甘肃省2020年度重点人才项目[2020RCXM084]。

第一作者:徐继军,男,大学本科,主管中药师,研究方向为中成药检验与质量评价、中藏药材质量控制与评价,(电子信箱)3127529719@qq.com。

[△]通信作者:张明童,男,硕士研究生,主管中药师,研究方向为中药与民族药开发利用、中药材检验与质量评价,(电子信箱)519815751@qq.com。

苷、缬草三酯和乙酰缬草三酯[J]. 现代药物与临床, 2017, 32(4): 584-587.

理作用的研究进展[J]. 农技服务, 2019, 36(7): 41-42.

[10] 梁丽清,陈少锋,卢 苇,等. 壮药一点红的化学成分、药理作用及临床应用研究进展[J]. 中国民族医药杂志, 2021,27(6):75-78.

[13] 张贝西,王建军,雷启义,等. 民族药用植物毛大丁草的化学成分及药理作用研究进展[J]. 南京中医药大学学报, 2019,35(3):351-355.

[11] 刘欢. 蜘蛛香的环烯醚萜类成分及其生物活性研究[D]. 昆明:昆明理工大学, 2020.

[14] 马雪,何燕玲,刘文静,等. HPLC法同时测定苗药黑骨藤中6种咖啡酰基奎宁酸成分含量及指纹图谱研究[J]. 中国新药杂志, 2020, 29(9): 1052-1058.

[12] 杨肖衣,侯晓杰,李 玮,等. 民族药山柃茶化学成分及药

(收稿日期:2021-12-20;修回日期:2022-06-22)

were analyzed by the orthogonal partial least square – discriminant analysis (OPLS – DA). **Results** The contents of Ag, As, Cd, Hg, Th, V, Y, Co, Li, Cu and Sr in Papaveris Pericarpium and honey – stir – baked Papaveris Pericarpium were significantly different ($P < 0.05$). After the processing, the contents of Th, V, Y, Co, Li and Sr in Papaveris Pericarpium and honey – stir – baked Papaveris Pericarpium increased significantly compared with those before the processing, while the contents of Ag, As, Cd, Hg and Cu in the above two samples decreased significantly compared with those before the processing, and the contents of Be, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, Lu, In, Pr, Tb, Tl, Tm and Yb in the above two samples were lower than the limit of detection (LOD). The scoring diagram of OPLS – DA model showed that both Papaveris Pericarpium and honey – stir – baked Papaveris Pericarpium had an obvious clustering, and the points of Papaveris Pericarpium samples from different producing areas did not have an overlap. The variable importance of projection (VIP) of As, Nd, Ce, La, Mn, Cd, Y, Sr, Co, Hg, Cu, Th, Li, Ag and Rb in Papaveris Pericarpium and honey – stir – baked Papaveris Pericarpium was greater than 1, which were differential inorganic element in the above two samples.

Conclusion The processing of Papaveris Pericarpium can reduce toxicity and increase efficiency, and the area characteristics of inorganic element content are obvious, which can provide a reference for the differentiation of producing areas for Papaveris Pericarpium.

Key words: Papaveris Pericarpium; inorganic element; inductively coupled plasma – mass spectrometry; orthogonal partial least square – discriminant analysis; content change; area distribution

罂粟壳为罂粟科植物罂粟 *Papaver somniferum* L. 的干燥成熟果壳^[1], 可镇痛、镇咳和止泻^[2-3]。罂粟壳含有生物碱类、糖类及其衍生物等化学成分^[4], 其中生物碱吗啡久服易成瘾, 是唯一按麻醉药品管理的中药饮片^[5], 故临床为减轻其副作用多采用炮制品或配伍使用。目前, 对中药药效物质基础的研究多以有机物质为主, 忽视了无机物质在其中发挥的作用。现代研究认为, 中药功效的发挥是有机成分和无机成分的协同作用^[6], 且微量元素在中药活性的表达中起着重要作用^[7-8]。中药的无机元素变化对中药药效的物质基础具有重要意义^[9-11]。罂粟壳引起中毒反应的物质基础主要为吗啡等阿片类生物碱, 炮制后毒性可降低, 止咳和止痢作用可增强, 其化学成分也发生了变化^[12]。因此, 考察罂粟壳炮制前后无机元素的含量, 可为阐明其药效发挥的物质基础提供参考。本研究中采用电感耦合等离子体质谱(ICP – MS)法测定了罂粟壳炮制前后无机元素的含量, 并通过正交偏最小二乘判别分析(OPLS – DA)法找出含量差异显著的无机元素, 比较炮制前后的变化, 为罂粟壳和蜜罂粟壳的鉴别、产地区分、质量控制提供参考。现报道如下。

1 仪器与试药

1.1 仪器

岛津 2030 型电感耦合等离子体质谱仪(日本岛津公司); Multiwave 7000 型超级微波消解仪(奥地利安东帕公司); ME204 型电子天平(瑞士梅特勒 – 托利多公司, 精度为万分之一)。

1.2 试药

混合元素标准溶液[含银(Ag)等 36 种元素, 质量浓度为 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 批号为 R2 – MEB 694161], 汞(Hg)元素标准溶液(质量浓度为 1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 批号为 R2 – MEB814561), 均购自美国 IV 公司; 金(Au)元素标准溶

液(中国计量科学研究院, 质量浓度为 1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 批号为 20191206); 内标溶液[美国安捷伦公司, 含钛(^{48}Ti)、铑(^{103}Rh)、铼(^{186}Re), 质量浓度为 1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 批号为 CL3 – 188MK BY1]; 65% 硝酸(优级纯, 苏州晶瑞化学股份有限公司); 超纯水(实验室自制); 罂粟壳(编号为 S22 – S31)及蜜罂粟壳(编号为 S32 – S41)各 10 批, 均由甘肃普安制药股份有限公司提供, 产地分别为张掖(编号为 S22 – S26, S32 – S36)和金昌(编号为 S27 – S31, S37 – S41), 经甘肃省药品检验研究院马潇主任药师鉴定均为正品。炮制蜜罂粟壳时, 每 100 kg 罂粟壳用炼蜜 20 kg。

2 方法与结果

2.1 ICP – MS 条件

射频功率: 1 200 W; 雾化气压力: 100 psi; 雾化温度: 2 $^{\circ}\text{C}$; 等离子体气体流速: 18.0 L/min; 氦气(He)碰撞压力: 0.1 MPa; 脉冲电压: 800 V; 辅助气体流速: 0.8 L/min; 载气流速: 0.86 L/min; 冷却循环水温度: 20 $^{\circ}\text{C}$ 。测定模式为 He 模式, 重复测量 3 次。

2.2 微波消解条件

采用超级微波消解仪对样品进行前处理。设置参数: 功率, 梯度变化(0 ~ 5 min 时 0 ~ 800 W, 5 ~ 15 min 时 800 W, 15 ~ 30 min 时 800 ~ 1 200 W, 30 ~ 50 min 时 1 200 W); 冷却温度为 80 $^{\circ}\text{C}$ 。温度、压力、时间、微波功率等参数可通过编程实现自动控制, 从而降低系统误差, 提高样品处理的重复性和方法研究的稳定性, 并采用变频微波加热系统, 使消解温度更均匀, 消解速率更快, 样品消解更彻底、完全。

2.3 溶液制备

标准溶液: 分别精密吸取 36 种混合元素标准溶液(质量浓度为 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$)和 Hg 元素标准溶液(质量浓度为 1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$)适量, 加 3% 硝酸溶液制成质量浓度分别

为 0.01, 0.10, 0.50, 1.00, 10.00, 100.00, 500.00 ng/mL 的 36 种系列混合标准溶液和质量浓度分别为 0.05, 0.10, 0.20, 0.50, 1.00, 2.00 ng/mL 的系列 Hg 元素标准溶液。精密吸取 Au 元素标准溶液(质量浓度为 1 000 μg/mL)适量,加 3% 硝酸溶液稀释成质量浓度为 1 μg/mL 的标准溶液。

内标溶液:分别精密吸取质量浓度为 1 000 μg/mL 的 ¹⁰³Rh 和 ¹⁸⁶Re 内标溶液适量,加 3% 硝酸溶液制成质量浓度为 50 ng/mL 的混合内标使用液。分析过程中,为校正补偿样品的基体效应和信号漂移,选择 ⁴⁸Ti, ¹⁰³Rh, ¹⁸⁶Re 作为内标,通过蠕动泵在线加入,内标和样品的稀释因子约为 1/10。

供试品溶液:取 20 批(编号为 S22-S41)样品,粉碎,过 3 号筛,取 0.3 g,精密称定,置石英消解罐中,加入 2 mL 硝酸和 1 mL 超纯水,混匀,按 2.2 项下程序消解。待消解完全后,取出,放冷,转移至 25 mL 容量瓶中,用少量水洗涤消解罐,合并洗液于容量瓶中,加入 Au 元素标准溶液(质量浓度为 1 μg/mL)200 μL,用 3% 硝酸溶液定容,摇匀,即得。

空白样品溶液:除不加入 Au 元素标准溶液外,按供试品溶液制备方法制备。

2.4 方法学考察

线性关系考察、检测限和定量限确定:吸取 2.3 项

下系列混合标准溶液和 Hg 元素标准溶液各适量,按 2.1 项下 ICP-MS 条件进样测定,以各标准品质量浓度(X , ng/mL)为横坐标、响应值(Y)为纵坐标进行线性回归。结果见表 1,表明各元素在各自质量浓度范围内与响应值线性关系良好。按试验方法测定空白样品溶液,平行 11 次,计算空白标准偏差 SD ,分别以 3 倍和 10 倍 SD/k (k 为标准曲线的斜率)计算得仪器检测限(3σ)和定量限(10σ)。按如下公式计算:检测(定量)限浓度(μg/kg) = $3\sigma(10\sigma) \times \text{稀释倍数} \times 10^{-3} / \text{理论取样量}$ 。结果见表 1。

精密度试验:取供试品溶液适量,按 2.1 项下 ICP-MS 条件连续进样测定 6 次。结果各元素质量浓度的 RSD 为 0.88%~1.34% ($n=6$),表明仪器精密度良好。

重复性试验:取 2.3 项下供试品溶液 6 份,按 2.1 项下 ICP-MS 条件进样测定。结果各元素质量浓度的 RSD 为 0.96%~3.88% ($n=6$),表明方法重复性良好。

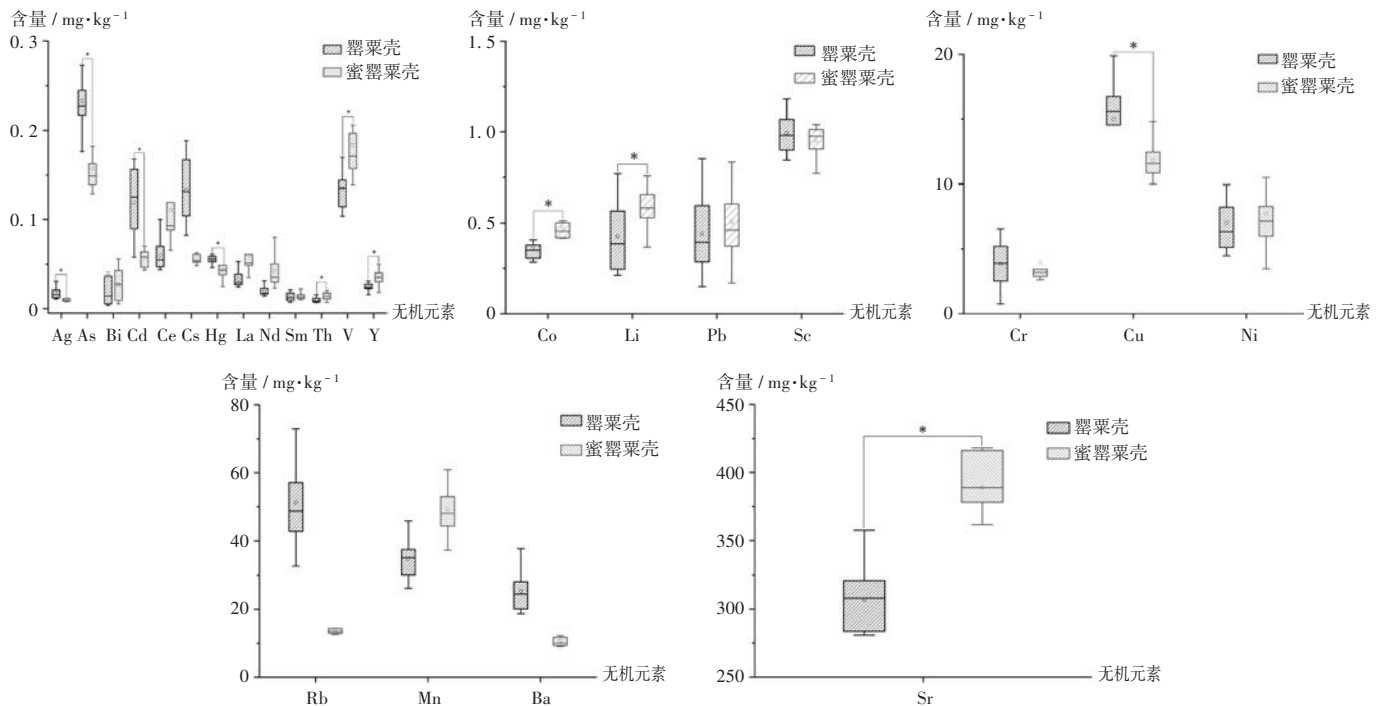
稳定性试验:取样品(编号为 S22),按 2.3 项下方法制备供试品溶液,分别于配制后 0, 2, 4, 8, 10 h 时按 2.1 项下 ICP-MS 条件进样测定。结果各元素质量浓度的 RSD 为 0.44%~2.87% ($n=5$),表明供试品溶液在 10 h 内稳定性良好。

加样回收试验:取已知含量的样品(编号为 S22)适量,精密称定,共 9 份,分别加入高、中、低质量浓度的 37 种混合元素标准溶液,各 3 份,按 2.1 项下 ICP-MS

表 1 线性关系考察、检测限和定量限确定结果

Tab. 1 Results of the linear relation test, limit of detection and limit of quantitation

无机元素	回归方程	线性范围 (ng/mL)	r	检测限 (μg/kg)	定量限 (μg/kg)	无机元素	回归方程	线性范围 (ng/mL)	r	检测限 (μg/kg)	定量限 (μg/kg)
银(Ag)	$Y=0.0267X-0.1128$	0.01~500.00	0.9929	0.003	0.010	锂(Li)	$Y=0.0110X-0.1335$	0.01~500.00	0.9990	0.064	0.210
砷(As)	$Y=0.0796X-0.2235$	0.01~500.00	0.9946	0.036	0.120	镧(La)	$Y=0.0134X-0.0019$	0.01~500.00	0.9986	0.042	0.140
钡(Ba)	$Y=0.0481X-1.1233$	0.01~500.00	0.9955	2.627	8.670	锰(Mn)	$Y=0.0135X-1.1836$	0.01~500.00	0.9982	5.015	16.550
铍(Be)	$Y=0.1747X-0.0042$	0.01~500.00	0.9989	0.994	3.280	钕(Nd)	$Y=0.0158X-0.0774$	0.01~500.00	1.0000	0.003	0.010
铋(Bi)	$Y=0.0124X-0.0475$	0.01~500.00	0.9986	0.003	0.010	镍(Ni)	$Y=0.0369X-0.4400$	0.01~500.00	0.9926	1.015	3.350
镉(Cd)	$Y=0.0433X-0.0212$	0.01~500.00	0.9986	0.012	0.040	铅(Pb)	$Y=0.0425X-0.4369$	0.01~500.00	0.9949	0.040	0.133
铈(Ce)	$Y=0.0168X-0.0415$	0.01~500.00	0.9977	0.009	0.030	镨(Pr)	$Y=0.0443X-0.1354$	0.01~500.00	0.9975	0.445	1.470
钴(Co)	$Y=0.0131X-0.1251$	0.01~500.00	0.9996	0.079	0.260	铷(Rb)	$Y=0.0328X-0.4352$	0.01~500.00	0.9972	3.197	19.550
铬(Cr)	$Y=0.0210X-1.6271$	0.01~500.00	0.9992	0.682	2.250	铈(Sc)	$Y=0.0260X-0.2435$	0.01~500.00	0.9996	0.203	0.670
铯(Cs)	$Y=0.0163X-0.0322$	0.01~500.00	0.9986	0.009	0.030	钐(Sm)	$Y=0.0224X+0.0268$	0.01~500.00	0.9991	0.003	0.010
铜(Cu)	$Y=0.0128X-0.1351$	0.01~500.00	0.9993	2.530	8.350	锶(Sr)	$Y=0.0111X-0.8844$	0.01~500.00	0.9998	17.206	56.780
镝(Dy)	$Y=0.0227X-0.0529$	0.01~500.00	0.9996	0.209	0.690	铪(Hf)	$Y=0.0112X-0.0029$	0.01~500.00	0.9986	0.003	0.010
铕(Er)	$Y=0.0221X-0.0526$	0.01~500.00	0.9988	0.194	0.640	钍(Th)	$Y=0.0129X-0.0130$	0.01~500.00	0.9999	0.133	0.440
镱(Yb)	$Y=0.0132X-0.0016$	0.01~500.00	0.9933	0.236	0.780	铊(Tl)	$Y=0.0149X+0.0246$	0.01~500.00	0.9964	0.100	0.330
钆(Gd)	$Y=0.0168X-0.0232$	0.01~500.00	0.9922	0.100	0.330	铟(In)	$Y=0.0188X-0.0145$	0.01~500.00	0.9984	0.209	0.690
汞(Hg)	$Y=0.3578X-0.0168$	0.05~2.00	0.9982	0.067	0.220	钒(V)	$Y=0.0234X+0.2723$	0.01~500.00	0.9995	0.003	0.010
铟(In)	$Y=0.0231X-0.0013$	0.01~500.00	0.9999	0.106	0.350	铀(U)	$Y=0.0119X+0.0034$	0.01~500.00	0.9994	0.076	0.250
镱(Yb)	$Y=0.0441X-0.0228$	0.01~500.00	0.9977	0.018	0.060	镱(Yb)	$Y=0.0288X-0.0110$	0.01~500.00	0.9997	0.209	0.690
镧(La)	$Y=0.0123X-0.0627$	0.01~500.00	0.9992	0.006	0.020						



注:罂粟壳与蜜罂粟壳无机元素含量比较,* $P < 0.05$ 。

图1 罂粟壳与蜜罂粟壳中无机元素含量变化

Note: Comparison of inorganic element contents between Papaveris Pericarpium and honey-stir-baked Papaveris Pericarpium, * $P < 0.05$.

Fig. 1 Change of inorganic element contents in Papaveris Pericarpium and honey-stir-baked Papaveris Pericarpium

条件进样测定,按外标法计算各元素含量。结果各元素的平均加样回收率为85.61%~102.10%, RSD 为0.83%~4.87%($n=9$),表明方法准确度良好。

2.5 罂粟壳炮制前后无机元素含量变化

取样品,按2.3项下方法制备供试品溶液,按2.1项下ICP-MS条件进样测定,无机元素含量变化见图1。可见,Sr,Rb,Mn,Ba,Cr,Cu,Ni元素在样品中含量丰富。《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》规定,重金属及有害元素的限量为 $Hg \leq 0.2 \text{ mg/kg}$, $As \leq 2.0 \text{ mg/kg}$, $Pb \leq 5.0 \text{ mg/kg}$, $Cu \leq 20.0 \text{ mg/kg}$, $Cd \leq 0.3 \text{ mg/kg}$ 。除Pb外,罂粟壳和蜜罂粟壳中重金属及有害元素Cd,As,Hg,Cu的含量均低于规定限度,且炮制后重金属及有害元素含量均有所减少。

采用SPSS 26.0统计学软件对罂粟壳和蜜罂粟壳中37种无机元素的含量分别进行差异分析。结果显示,罂粟壳和蜜罂粟壳中Ag,As,Cd,Hg,Th,V,Y,Co,Li,Cu,Sr元素的含量有显著差异($P < 0.05$),蜜罂粟壳中Th,V,Y,Co,Li,Sr元素的含量较罂粟壳显著增加,而Ag,As,Cd,Hg,Cu元素的含量较罂粟壳显著降低。Be,Dy,Er,Eu,Gd,Ho,Lu,In,Pr,Tb,Tl,Tm,Yb元素的含量均低于检测限,故未纳入图中。详见图1。

2.6 产地分布特点分析

将测得的各无机元素含量导入SIMCA 14.0软件,用OPLS-DA法分析样品的聚集情况,罂粟壳和蜜罂粟

壳的OPLS-DA模型得分图见图2。可见,罂粟壳和蜜罂粟壳均表现出明显的聚类,且组间分离更明显,表明罂粟壳和蜜罂粟壳无机元素含量差异显著;不同产地罂粟壳样品聚集明显且样品点没有重叠,表明OPLS-DA法可较好地地区分产地。但蜜罂粟壳样品受蜜炙影响不能明显区分产地,故有重叠部分。该模型解释率(R^2)为0.936,预测力参数(Q^2)为0.928,均大于0.5,且接近于1.0,表明所建立模型的解释率和预测能力均较好。

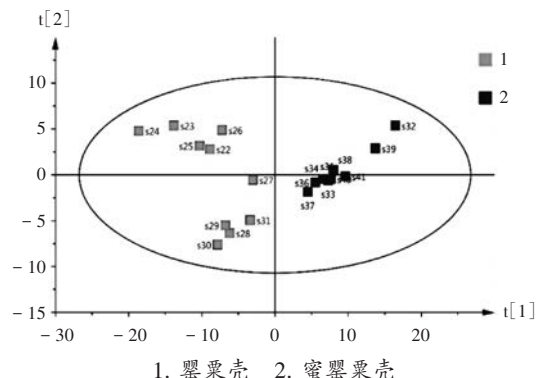


图2 OPLS-DA模型得分图

1. Papaveris Pericarpium 2. Honey-stir-baked Papaveris Pericarpium

Fig. 2 Scoring diagram of OPLS-DA model

采用置换检验验证OPLS-DA模型的拟合程度,结果见图3。可见, R^2 拟合直线在Y轴的截距为0.1, Q^2 拟合直线在Y轴的截距小于0,表明所建立的模型可靠,不存在过度拟合,具有较好的预测能力。

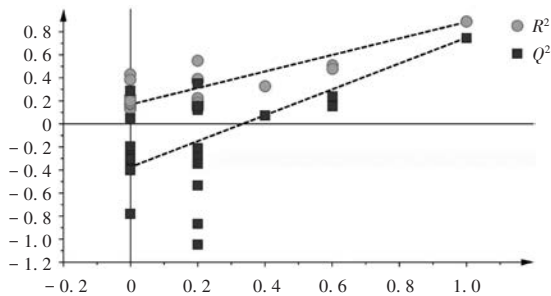


图3 OPLS-DA模型荷载图

Fig. 3 Loading diagram of OPLS-DA model

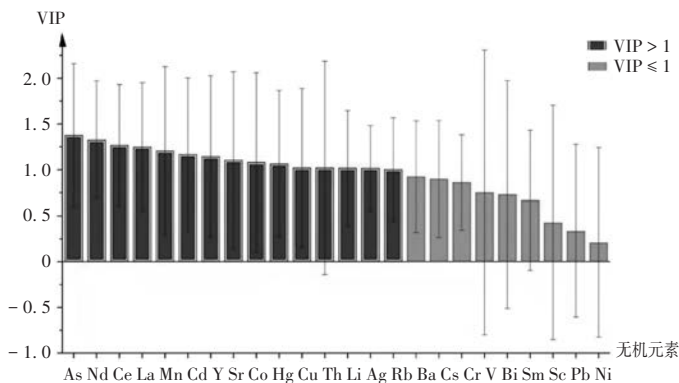


图4 无机元素变量的VIP图

Fig. 4 VIP diagram of inorganic element variables

由上述模型分析得到无机元素的变量权重(VIP),当 $VIP \geq 1$ 时该变量对组间差异的影响大,可作为组间特征性成分,故以 $VIP > 1$ 为指标进行筛选,得到重要性变量VIP贡献率,详见图4。可见,差异性无机元素影响程度从大到小依次为 $As > Nd > Ce > La > Mn > Cd > Y > Sr > Co > Hg > Cu > Th > Li > Ag > Rb$ 。

3 讨论

本研究中采用超级微波消解仪对样品进行前处理,其具有自动化操作智能微波化学工作平台,可多通道、快速、完全消解样品,且消解试剂用量少,减少了样品的空白值和背景干扰,同时有利于节能减排;变频微波加热系统使加热更均匀,样品消解更彻底,有利于提高样品处理的重复性和方法研究的稳定性。相较于电热板消解和普通微波消解等常规方法,超级微波消解试剂使用量更少,用时短,无需赶酸,稀释后可直接上机分析,操作方便快捷。从试验结果来看,取3个平行样品进行消解,测得各无机元素含量间的RSD均小于3%,表明具有较好的重复性和稳定性。另外,通过ICP-MS法测定,采用He碰撞模式和在线加入内标溶液,能有效降低背景噪音值,排除基体效应对多元素产生的干扰。由于采样锥对Hg元素具有较强的吸附性,在样品定容前加入一定量的Au元素,使形成金汞齐(Au_2Hg),减少采样锥对Hg元素的吸附,从而确保样品中Hg元素测定结果的准确性。

由图1可知,罂粟壳炮制前后的Sr,Rb,Mn,Ba,Cr,

Cu,Ni等无机元素含量较高,罂粟壳和蜜罂粟壳中Ag,As,Cd,Hg,Th,V,Y,Co,Li,Cu,Sr元素含量有显著差异($P < 0.05$),其中炮制后的Th,V,Y,Co,Li,Sr元素含量较炮制前均显著增加,而Ag,As,Cd,Hg,Cu元素的含量较炮制前均显著降低。重金属及有害元素As,Cd,Hg,Cu炮制后含量显著下降,可能是罂粟壳炮制后减毒的原因之一。另外,炮制蜜罂粟壳时,每100 kg 罂粟壳用炼蜜20 kg,罂粟壳炮制前后上述元素的变化也可能与加入炼蜜有关,但有待进一步研究。

采用OPLS-DA法对无机元素进行聚类,能有效区分罂粟壳和蜜罂粟壳,其中As,Nd,Ce,La,Mn,Cd,Y,Sr,Co,Hg,Cu,Th,Li,Ag,Rb的VIP均大于1,均为其差异性无机元素。

综上所述,本研究中建立的超级微波消解-ICP-MS法操作便捷、准确度和灵敏度均较高,为罂粟壳和蜜罂粟壳的鉴别和产地区分提供了新思路。从无机元素变化角度,为探究罂粟壳炮制减毒、增强补益功效的科学内涵提供了基础资料,可为罂粟壳药材的质量控制及安全性评价提供科学依据。

参考文献

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典(一部)[M]. 北京:中国医药科技出版社,2020:386.
- [2] 南京中医药大学. 中药大辞典:下册(第二版)[M]. 上海:上海科学技术出版社,2006:601.
- [3] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典·临床用药须知(中药饮片卷)[M]. 北京:中国医药科技出版社,2011:182.
- [4] 郭晓庄. 有毒中草药大辞典[M]. 天津:天津科技翻译出版公司,1992:604-606.
- [5] 魏其才. 对罂粟壳应加强监督管理[J]. 中国药房,1992,3(3):31.
- [6] 张亚丽,王东青,尹晓峰. 微量元素与中药功效关系探讨[J]. 国医论坛,2012,27(6):20-21.
- [7] 宋爱华,马翠荣,王英淑. 微量元素与中医药的关系[J]. 微量元素与健康研究,2010,27(5):69.
- [8] 王寅鹏,张秀慧,满微,等. 中药中微量元素研究进展[J]. 世界元素医学,2011,18(3):27-30.
- [9] 姜艳,苏莉莉,朱名毅,等. 三种中药炮制前后原药及其水煎液中元素含量的测定[J]. 广东微量元素科学,2014,21(3):13-16.
- [10] 王一硕,赵丽娜,张振凌. 中药斑蝥炮制前后微量元素含量的比较研究[J]. 中药材,2013,36(5):718-720.
- [11] 金鹏飞,宋丽洁,胡欣,等. ICP-MS研究中药炮制前后18种微量元素总量和溶出特性的变化[J]. 中国药理学杂志,2010,45(12):893-897.
- [12] 谭为,杨秀颖,张莉,等. 中药罂粟壳毒的历史认识与现代研究[J]. 中药药理与临床,2019,35(2):159-162.

(收稿日期:2022-01-04;修回日期:2022-04-06)