

## 紫硃砂醋制前后化学成分变化

季德<sup>1,2</sup>, 毛春芹<sup>1</sup>, 余玖霞<sup>1</sup>, 李金慈<sup>1</sup>, 陆兔林<sup>1,2\*</sup>

(1. 南京中医药大学药学院, 南京 210023;  
2. 南京中医药大学江苏省中药炮制重点实验室, 南京 210023)

**[摘要]** **目的:**比较紫硃砂醋制前后的化学成分变化,探讨其炮制减毒的物质基础。**方法:**采用硝酸银滴定法、紫外分光光度法、亚甲基蓝分光光度法、微波消解结合 ICP-AES 和指示剂变色等分析方法,比较紫硃砂醋制前后氯化钠、单质硫、硫化物、微量元素的含量变化并分析其炮制过程中释放的有害气体。**结果:**紫硃砂生品及醋制品中氯化钠含量均 >85%,醋制后氯化钠含量略增;生品、醋制品中单质硫质量分数分别为 87.75~144.56, 19.21~28.54  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ;不同批次生品中硫化物质量分数 0.045%~0.061%,醋制品中均未检测出硫化物;有害元素 As, Cd, Cr, Pb 等含量降低,炮制过程中逸出的臭味气体为硫化氢。**结论:**醋制提净了紫硃砂药材,去除了部分潜在的毒性成分,炮制后化学成分变化较大,为该药味炮制减毒机制的物质变化基础提供参考。

**[关键词]** 紫硃砂; 醋制工艺; 化学成分变化; 氯化钠; 单质硫; 硫化物; 微量元素; 有毒气体

**[中图分类号]** R283.6; R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2014)15-0044-05

**[doi]** 10.13422/j.cnki.syfjx.2014150044

## Variation of Chemical Constituents in Halitum Violaceum Before and After Processed by Vinegar

Ji De<sup>1,2</sup>, MAO Chun-qin<sup>1</sup>, YU Jiu-xia<sup>1</sup>, LI Jin-ci<sup>1</sup>, LU Tu-lin<sup>1,2\*</sup>

(1. College of Pharmacy, Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210023, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Chinese Medicine Processing, Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210023, China)

**[Abstract]** **Objective:** To compare chemical constituents in Halitum Violaceum before and after processed by vinegar and explore its material basis of processing attenuated. **Method:** Silver nitrate titration method, ultraviolet spectrophotometric method, methylene blue spectrophotometric method, microwave digestion combined ICP-AES method and indicator discoloration were adopted to compare contents of NaCl, sulphur, sulfide, trace elements before and after being processed by vinegar and odour gas escaped during processing course. **Result:** The content of NaCl were both higher than 85% in crude and vinegar processed Halitum Violaceum which was slightly higher after being processed; the mass fraction of sulphur in crude and vinegar processed Halitum Violaceum were 87.75-144.56 and 19.21-28.54  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , respectively; the mass fraction of sulfide were between 0.045%-0.061% in different batches of crude and vinegar processed Halitum Violaceum and no sulfide was detected in vinegar processed Halitum Violaceum. Harmful elements of As, Cd, Cr and Pb were reduced after being processed; odour gas escaped during processing course was hydrogen sulfide. **Conclusion:** Halitum Violaceum was purified after being processed by vinegar, potential toxic ingredients were removed and chemical constituents were changed greatly. This study could provide a reference for material basis of processing attenuated mechanism of Halitum Violaceum.

**[收稿日期]** 20131104(019)

**[基金项目]** 国家中医药管理局公益性行业专项(200807039)

**[第一作者]** 季德, 博士, 从事中药学研究, Tel: 13851619863, E-mail: jide1982@126.com

**[通讯作者]** \* 陆兔林, 博士, 教授, 博士生导师, 从事中药炮制机制及中药质量标准研究, Tel: 025-85811835, E-mail: ltl209@163.com

**[Key words]** Halitum Violaceum; vinegar processing; chemical constituents variation; NaCl; sulphur; sulfide; trace elements; toxic gas

紫硃砂又名碱硃砂、脑砂、红盐,主成分为氯化钠,主产于我国青海、新疆、甘肃等炎热干燥地区的盐湖中<sup>[1]</sup>。味咸、苦、辛,性温,有毒,归胃、肺经,具有消积软坚、破瘀散结的功效。紫硃砂始见于《中药志》大青盐项下记载“有时石盐因含有少量的硫和硫元素而现暗红色,即商品中药紫硃砂,但有硫黄臭,且具碱味……”<sup>[2]</sup>。现代研究资料显示,紫硃砂除主成分氯化钠外,尚含少量 Fe, Si, Ca 等元素<sup>[3]</sup>,李轩贞<sup>[4]</sup>采用化学反应法鉴别其含有硫和硫化物。紫硃砂生品有毒,内服不当会出现中毒症状,如口腔灼痛、吞咽困难、呕吐、便血、高热甚至昏迷<sup>[2,5]</sup>,常采用醋作为辅料炮制后使用。醋味酸、苦,性温,具有解毒、引药入肝、散瘀止痛、消肿、矫味矫臭等作用,炮制后可降低紫硃砂毒性并增强功效,临床常用于抗炎与抗肿瘤治疗<sup>[6-9]</sup>。目前关于紫硃砂的研究报道较少,仅杨全伟等<sup>[10]</sup>比较其炮制前后硫含量的变化。本实验拟比较紫硃砂醋制前后氯化钠、单质硫、硫化物、微量元素的含量变化及醋制过程中不良气体种类,为探索有毒矿物药的醋制减毒机制提供参考。

## 1 材料

TU-1901 型双光束紫外-可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司),752 型紫外分光光度计(上海光谱仪器有限公司),Orient MDS-9000 型微波消解系统(西安奥瑞特科技发展公司),iCAP6300 型电感耦合等离子发射光谱仪(美国热电公司),AG285 型电子天平(瑞士梅特勒-托利多集团),Milli-Q Intergal 型水纯化系统(美国密理博公司),TD5102 型电子天平(天津市天马仪器厂)。

紫硃砂(产地分别为甘肃、新疆、内蒙古,批号依次为 080729,090926,100106),经南京中医药大学中药鉴定教研室陈建伟教授鉴定为卤化物矿物紫色石盐 Halitum Violaceum 的晶体,留样保存于南京中医药大学中药炮制教研室。Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Li, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn, Ti, Tl, V, Zn 多元素对照品溶液( $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ),K, Na 多元素对照品溶液( $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ),Hg 单元素对照品溶液( $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ),均由国家有色金属及电子材料分析测试中心提供;醋(江苏恒顺醋业公司,酸度 $\geq 4.5^\circ$ ),荧光素(天津市化学试剂研究所),糊精(北京奥博星生物技术有限责任公司),硫(温州市化学用料厂,含硫量 $\geq 99.5$ ,批号 20081001),N, N-二甲

基对苯二氨(汕头市西陇化工厂),氯化钠(广东汕头市西陇化工厂,批号 0604291,纯度 $\geq 99.5\%$ ),硫化钠(上海凌峰化学试剂有限公司,批号 030802),醋酸铅试纸(上海三爱思试剂有限公司),酸性品红(上海三爱思试剂有限公司),红色石蕊试纸(上海三爱思试剂有限公司)。

## 2 方法与结果

### 2.1 样品的制备

**2.1.1 生品** 取紫硃砂,捡净杂质,捣碎研细,过筛,即得。

**2.1.2 醋制品** 取净硃砂适量,过 40 目筛,置 10 倍量沸水中溶化,过滤后倒入搪瓷盆中,加入药材量 50% 的醋,隔水加热蒸发,当液面出现结晶时即捞起,析晶时间 60 min,取出结晶,干燥,研细。生品和醋制品均放入干燥器内保存,备用。

### 2.2 氯化钠的含量变化

**2.2.1 线性关系考察** 精密称取氯化钠 40, 80, 120, 160, 200 mg 置于锥形瓶中,加水 50 mL 使完全溶解,摇匀,配成 0.8, 1.6, 2.4, 3.2, 4.0  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  系列对照品溶液( $n=3$ )。各加入糊精溶液(1→50)5 mL 和荧光黄指示液 8 滴,摇匀,用 0.1  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  硝酸银滴定液滴定,硝酸银滴定液 1 mL 相当于氯化钠 5.844 mg。以氯化钠质量浓度为横坐标,消耗硝酸银的体积为纵坐标,得回归方程  $Y = 8.6075X - 0.1193$  ( $R^2 = 1$ ),线性范围 0.8 ~ 4.0  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

**2.2.2 精密度试验** 取 2.4  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  氯化钠对照品溶液,重复测定 6 次,结果 RSD 0.62%,符合分析要求。

**2.2.3 重复性试验** 精密称取紫硃砂生品 6 份,每份约 0.12 g,置于小烧杯中,加水 20 mL 使溶解,过滤,置于锥形瓶中,滤纸及烧杯加水洗涤 3 次,每次 10 mL,合并滤液与洗液,按 2.2.1 项下自“加入糊精溶液(1→50)5 mL”起测定各样品消耗硝酸银体积,计算氯化钠含量 RSD 0.89%,符合分析要求。

**2.2.4 准确度试验** 精密称取紫硃砂生品共 9 份,各 0.06 g,均分为 3 组,分别加入氯化钠 0.040, 0.050, 0.060 g,加水 20 mL 使溶解,按 2.2.3 项下方法操作,计算氯化钠平均回收率 98.06%,RSD 1.31%,符合分析要求。

**2.2.5 样品测定** 取紫硃砂生品和醋制品各 3 批,按上述方法测定氯化钠含量,结果见表 1。

表 1 紫硃砂醋制前后氯化钠、单质硫的含量变化 ( $n=3$ )

批号	样品	氯化钠		单质硫	
		质量分数 /%	RSD /%	质量分数 / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	RSD /%
080729	生品	85.54	0.80	87.75	1.18
	醋制品	85.94	1.15	23.13	2.48
090926	生品	85.55	1.04	144.56	1.74
	醋制品	85.89	0.87	28.54	1.81
100106	生品	86.36	0.57	102.62	1.24
	醋制品	86.86	0.67	19.21	2.52

## 2.3 单质硫的含量变化

**2.3.1 供试品溶液的制备** 精密称取样品粉末 4 g (醋制品取 8 g), 经干燥漏斗倒入 50 mL 量瓶中, 加入环己烷 20 mL, 置水浴恒温超声器内, 于 70 ~ 80 °C (保持溶剂微沸状态) 超声 0.5 h, 取出后冷却至室温, 用定量滤纸过滤至 25 mL 量瓶中, 加环己烷定容, 摇匀, 即得。

**2.3.2 对照品溶液的制备** 精密称取硫 0.1 g, 置于 100 mL 量瓶中, 加环己烷约 60 mL, 置水浴恒温超声器内于 70 ~ 80 °C 超声 15 min 使溶解完全, 取出后冷却至室温, 加环己烷定容, 摇匀。精密量取该溶液 5 mL, 置于 50 mL 量瓶中, 加环己烷定容至刻度, 摇匀, 得 100  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  对照品溶液。

**2.3.3 检测波长的确定** 配制 15  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的硫对照品溶液, 以环己烷为参比, 于 200 ~ 400 nm 进行扫描, 结果发现在 260 ~ 280 nm 有一平缓的吸收峰, 最大吸收处为 (265 ± 1) nm, 但吸光度 ( $A$ ) 在 272 ~ 278 nm 间较稳定, 故选择 276 nm 为测定波长。

**2.3.4 标准曲线的建立** 精密吸取对照品溶液 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3 mL, 分别置于 10 mL 量瓶中, 加环己烷定容至刻度, 摇匀, 得系列对照品溶液。以环己烷作参比, 于 276 nm 处测定  $A$ , 以质量浓度 ( $C$ ) 为横坐标,  $A$  为纵坐标, 得回归方程  $A = 0.0264C + 0.0161$  ( $R^2 = 0.9999$ ), 线性范围 5 ~ 30  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

**2.3.5 精密密度试验** 取 15  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  硫对照品溶液, 于 276 nm 处测定  $A$ , 重复 6 次, 计算 RSD 0.48%, 符合分析要求。

**2.3.6 重复性试验** 精密称取紫硃砂生品粉末 6 份, 每份 4 g, 按 2.3.1 项下方法制备供试品溶液, 于 276 nm 处测定  $A$ , 计算硫含量, RSD 1.27%, 符合分析要求。

**2.3.7 稳定性试验** 精密称取紫硃砂生品粉末 4 g, 按 2.3.1 项下方法制备供试品溶液, 分别于制

备后 0, 30, 60, 90, 120, 150 min 在 276 nm 处测定  $A$ , 计算 RSD 2.37%, 表明供试品溶液至少在 150 min 内基本稳定。

**2.3.8 准确度试验** 精密称取紫硃砂生品粉末 9 份, 每份 2 g, 等分为 3 组, 分别精密加入 100  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  硫对照品溶液 1.6, 2.0, 2.4 mL, 按 2.3.1 项下方法制备供试品溶液, 于 276 nm 处测定  $A$ , 计算回收率 96.92%, RSD 2.34%, 符合分析要求。

**2.3.9 样品测定** 取紫硃砂生品和醋制品各 3 批, 按 2.3.1 项下方法制备供试品溶液, 以环己烷为参比, 于 276nm 处测定  $A$ , 计算含硫量, 结果见表 1。

## 2.4 硫化物的含量变化

**2.4.1 对照品溶液的制备** 取适量结晶状硫化钠 ( $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) 置于布氏漏斗中, 用水淋洗去除表面杂质, 加去离子水冲洗, 用滤纸吸去水分, 溶于少量水中, 移入 100 mL 棕色量瓶中, 加水定容至刻度, 摇匀。精密量取该溶液 16.3 mL 置于 500 mL 棕色量瓶中, 加水稀释至刻度, 即得, 经标定质量浓度 10.69  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。将配制好的储备液置于聚四氟乙烯瓶中, 4 °C 暗处保存。

**2.4.2 标准曲线的绘制** 取 100 mL 具塞比色管 7 支, 各加入乙酸锌-乙酸钠溶液 20 mL, 分别精密加入 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0 mL 硫化钠对照品溶液, 加水至约 30 mL, 沿比色管壁加入  $N,N$ -二甲基对苯二胺溶液 10 mL, 立即密塞并缓慢倒转 1 次, 加入硫酸铁铵溶液 1 mL, 立即密塞并充分摇匀, 放置 10 min, 加水稀释至标线, 摇匀。使用 1 cm 比色皿, 以水作参比, 于 665 nm 处测定  $A$ , 同时做空白对照。以  $A$  为纵坐标, 硫离子质量为横坐标, 得回归方程  $Y = 0.005X + 0.0035$  ( $r = 0.9984$ ), 线性范围 5.35 ~ 32.07  $\mu\text{g}$ 。

**2.4.3 样品测定** 称取紫硃砂生品和醋制品各约 1 g, 分别置于 100 mL 量瓶中, 加水定容至刻度, 得样品溶液。移取乙酸锌-乙酸钠溶液 20 mL 于吸收显色管中, 精密量取样品溶液 2 mL 置于反应瓶中, 加入抗氧化剂溶液<sup>[11]</sup> 5 mL, 加水定容至总体积约 200 mL, 重装加酸通氮管, 接通氮气, 以 200 ~ 300  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  的速度预吹气 2 ~ 3 min, 关闭气源。关闭加酸通氮管活塞, 取下顶部接管, 向加酸通氮管内加入磷酸溶液 10 mL, 重接顶部接管, 混匀。缓慢旋开加酸通氮管活塞, 接通氮气, 以 200  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  的速度连续吹气 30 min, 取下吸收显色管, 关闭气源, 夹紧管上端的两节乳胶管, 在显色管内加水至约 30 mL, 提起通气管路部分, 沿显色管壁缓慢加入  $N$ ,

*N*-二甲基对苯二胺溶液 10 mL,立即密塞并将溶液缓慢倒转 1 次,加入硫酸铁铵溶液 1 mL,立即密塞并振荡充分,放置 10 min,去掉乳胶管,从进气管口用吸球吸显色管内溶液 2~3 次,将溶液移至 100 mL 具塞比色管中,用水冲洗吸收显色管,将冲洗液并入比色管,加水稀释至刻度,摇匀,比色。结果生品中硫化物质量分数分别为 0.057%, 0.045%, 0.061%, RSD 依次为 0.98%, 1.25%, 0.95%, 醋制品中均未检测出硫化物。

## 2.5 微量元素的含量变化

**2.5.1 样品的微波消解** 将样品用玛瑙研钵研成细粉,置红外干燥灯下干燥至恒重。精密称定干燥粉末 0.2 g 置于聚四氟乙烯消解罐中,加入混酸 ( $\text{HNO}_3:\text{HCl}:\text{HF}=5:2:2$ ) 10 mL,轻微振荡,静置 30 min,安装好外壳保护套缩紧容器,连接温度探头,程序消解为功率 1 200 W,升温时间 5 min,升至 150 °C 后持续消解 10 min;保持功率不变,升温时间 10 min,升至 220 °C 后继续消解 20 min。消解完成后冷却至室温,取出内罐,将消解液转移至 50 mL 量瓶中,加水定容至刻度,发现消解液呈淡黄色澄清液体,说明消解完全。同法制备样品空白溶液备用。

**2.5.2 ICP-AES 测定的工作条件** 输出功率 1 150 W,等离子气流量 18 L·min<sup>-1</sup>,辅助气流量 0.5 L·min<sup>-1</sup>,观测高度 15 mm,测量数为 3 次,试液提升量 1.2 mL·min<sup>-1</sup>。

**2.5.3 工作曲线的制备** 根据不同元素的测定需要及预试验结果,量取各元素标准储备液适量,加水逐步稀释成混合对照溶液,得系列质量浓度(0.01, 0.02, 1.00, 2.00, 5.00, 10.00 mg·L<sup>-1</sup>)的各元素对照溶液,按 2.5.2 项下工作条件测定,经 ICP-AES 分析给出各元素工作曲线,线性相关系数均 >0.99,所测元素的线性范围均为 0.01~10.00 mg·L<sup>-1</sup>。

**2.5.4 精密度试验** 取 1.00 mg·L<sup>-1</sup>混合对照溶液,按 2.5.2 项下工作条件重复测定 6 次,结果各元素 RSD 0.33%~1.67%,符合分析要求。

**2.5.5 稳定性试验** 精密称取紫硒砂醋制品 0.2 g,按 2.5.1 项下方法消解,分别于 0, 2, 4, 6, 8, 16, 24 h 测定,计算各元素 RSD 0.24%~3.11%,表明供试品溶液至少在 24 h 内基本稳定。

**2.5.6 重复性试验** 精密称取紫硒砂醋制品 6 份,每份 0.2 g,按 2.5.1 项下方法消解,按 2.5.2 项下工作条件测定,结果各元素 RSD 0.39%~1.91%,符合分析要求。

**2.5.7 准确度试验** 精密称取紫硒砂醋制品 6 份,每份 0.1 g,各加入适量各元素对照溶液,按 2.5.1 项下方法进行消解,按 2.5.2 项下工作条件测定,结果表明各元素回收率 95.4%~104.5%, RSD 1.06%~3.33%,符合分析要求。

**2.5.8 样品测定** 取紫硒砂生品和醋制品各 3 批,按 2.5.1 项下方法进行消解,按 2.5.2 项下工作条件测定各样品中微量元素含量,结果见表 2。

表 2 紫硒砂醋制前后样品中微量元素的含量测定

批号	样品	Al	As	B	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Ga	K	Li	Mg	Mn	Pb	Sb	Ti	Zn
080729	生品	83.85	97.01	5.33	0.71	750.90	8.94	0.001 6	0.13	0.34	13.57	0.14	59.06	0.36	9.98	0.47	1.56	0.16	1.85	291.50
	醋制品	141.40	87.39	89.66	0.91	815.10	6.25	0.000 4	0.073	0.22	5.47	0.12	73.32	0.076	4.98	0.31	1.23	0.19	1.84	234.60
090328	生品	74.40	57.40	220.30	0.55	789.20	4.21	0.015	0.15	0.18	12.16	0.11	66.34	0.38	7.43	1.55	1.34	0.34	1.40	191.40
	醋制品	98.93	55.25	217.40	0.46	580.40	4.09	0.0101	0.13	0.17	7.21	0.13	86.25	0.28	7.25	1.40	1.00	0.33	1.04	192.80

注: Hg, Bi, Be, Ni, Sn, Tl, V 均未检出。

## 2.6 醋制过程中不良气体考察

**2.6.1 硫化氢的鉴别** 取净紫硒砂适量,置锥形瓶中,加入沸水使溶化完全,迅速加入适量醋,加热蒸发,操作过程中及时塞住瓶口(防止气体大量逸出)。打开瓶塞,将用水湿润的醋酸铅试纸置于锥形瓶口,结果显示湿润的醋酸铅试纸上出现了明显的硫化铅棕黑色色斑,说明紫硒砂在炮制过程中产生了硫化氢气体。

**2.6.2 二氧化硫的鉴别** 取净紫硒砂适量,置锥形瓶中,加入沸水使溶化完全,迅速加入适量醋,加热蒸发,操作过程中及时塞住瓶口(防止气体大量逸

出)。打开瓶塞,插入带有玻璃帽且侧面有一条细长通道的玻璃管装置,通过连接的玻璃管,将产生的气体通入酸性品红溶液中,观察品红溶液是否褪色;若褪色,将褪色后的品红溶液加热一段时间,观察其颜色是否恢复。结果显示品红溶液颜色没有褪去;而后采取改进措施,将品红溶液稀释若干倍至颜色较淡,将取样量加倍,但直至加热无气体逸出(品红溶液倒吸入玻璃管),亦无褪色现象发生,说明炮制过程中逸出的气体中无二氧化硫。

**2.6.3 氨气的鉴别** 取净紫硒砂适量,置锥形瓶中,加入沸水使溶化完全,迅速用镊子将以水湿润的

红色石蕊试纸置于锥形瓶口,观察是否出现红色石蕊试纸变蓝现象。加入适量  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 试液,电炉加热,重新取湿润的红色石蕊试纸置于锥形瓶口,观察红色石蕊试纸是否变蓝。结果表明加沸水和 NaOH 试液后,湿润的红色石蕊试纸均未变蓝,说明紫硃砂炮制过程中未产生氨气,提示紫硃砂中不含铵盐。

### 3 讨论

紫硃砂主要化学成分为氯化钠,与大青盐、光明盐、秋石等相似,这可能与其抗炎、消积软坚等功效存在一定相关性<sup>[3]</sup>。研究结果表明紫硃砂生品及醋制品中氯化钠含量均  $>85\%$ ,经醋制后,氯化钠含量略有增加,这可能与炮制过程中去除了一些不溶性杂质相关。

文献报道硫是紫硃砂中毒性物质基础之一<sup>[2,4]</sup>。无机硫本身无毒性,但其代谢产物硫化氢和二氧化硫是对人体有毒性作用的化学物质。本文以毒性小、安全性高的环己烷为溶剂,采用 UV<sup>[11-12]</sup>对紫硃砂炮制前后的硫含量进行比较;采用亚甲基蓝分光光度法<sup>[13]</sup>对紫硃砂生品及炮制品中硫化物进行了测定分析。结果表明单质硫生品中质量分数  $87.75 \sim 144.56 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,醋制品中则为  $19.21 \sim 28.54 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,前者是后者的  $3.79 \sim 5.34$  倍。不同批次紫硃砂生品中硫化物质量分数  $0.045\% \sim 0.061\%$ ,醋制品中均未检测出硫化物,说明醋制品中无硫化物或含量低于检测限。紫硃砂醋制过程中产生了硫化氢气体,推测其在醋(酸)和加热(高温)条件下,大部分硫化物转化为硫化氢气体逸出,因此在炮制过程嗅到浓郁的臭鸡蛋气味。硫含量减少的途径另有可能是因为部分单质游离硫随不溶性杂质被过滤掉。

本文采用 ICP-AES 测定紫硃砂样品中 Al 等 26 种微量元素<sup>[14-15]</sup>,结果显示生品共检出 Al, As, B 等 19 种元素,未检出 Be, Bi, Hg, Ni, Tl, V, Sn;不同产地紫硃砂中 As, B, Cd, Cu, Mn, Zn 等元素的含量差异较大;醋制品中检出的元素种类与生品相同,但含量增减不一。说明经炮制后,紫硃砂中对人体有害

的 As, Cd, Cr, Pb 等元素含量下降,这可能是该药味炮制后毒性减小的机制之一。

### [参考文献]

- [1] 叶定江,原思通. 中药炮制学辞典[M]. 上海:上海科学技术出版社,2005:190,196.
- [2] 邓水蓉,刘能俊,李发英,等. 硃砂的本草考证[J]. 中国中药杂志,1997,22(5):259.
- [3] 索有瑞,李天才. 矿物藏药紫硃砂与硃砂的一些特征比较[J]. 中国民族医药杂志,2000,6(S1):53.
- [4] 李轩贞. 紫硃砂中单质硫和多硫化物的化学鉴别[J]. 中药材,1988,11(6):27.
- [5] 中国医学科学院药物研究所等. 中药志·第4册[M]. 北京:人民卫生出版社,1961:266.
- [6] 北京市公共卫生局. 北京市中药饮片切制经验[M]. 北京:人民卫生出版社,1960:436.
- [7] 湖南卫生厅. 湖南省中药炮制规范[M]. 长沙:湖南省科学技术出版社,1983:357.
- [8] 山东北镇卫生学校肿瘤研究小组. 紫硃砂紫金锭合剂治疗食道癌和贲门癌 635 例疗效的初步报告[J]. 新医学,1974,5(3):110.
- [9] 金凤礼. 硃砂注射液治疗慢性鼻炎疗效观察[J]. 白求恩医科大学学报,1980(1):120.
- [10] 杨全伟,韩建伟,姜丽. 紫硃砂及其 3 种炮制品中硫的含量测定及比较[J]. 中国药师,2011,14(4):502.
- [11] 国家环境保护局,国家技术监督局. 水质硫化物的测定. 亚甲基蓝分光光度法[S]. GB/T 16489-1996,1996.
- [12] 陈雅,金开梅. 紫外分光光度法测定硫乳膏的含量[J]. 中国药业,2001,10(8):12.
- [13] 江日容,熊凤英,李锦桑,等. 紫外分光光度法测定复方硫洗剂中硫的含量[J]. 齐齐哈尔医学院学报,2006,27(3):325.
- [14] 石岩,肖新月,魏锋,等. 基于微波消解和 ICP-AES 技术的鹿角胶中有害元素测定[J]. 中国实验方剂学杂志,2013,19(16):151.
- [15] 刘静静,蔡皓,刘晓,等. ICP-AES 法分析硫磺熏蒸前后白芍中有害重金属、硫及主要微量元素的变化[J]. 中国中药杂志,2011,36(13):1790.

[责任编辑 刘德文]