

藏药配方用松石炮制品的鉴别及质量研究

尼玛潘多^{1#}, 格桑卓嘎^{2#}, 齐明^{2*}, 方进林², 阿旺仁青², 旺杰次仁¹, 达娃卓玛¹
(1. 西藏自治区食品药品检验研究院, 西藏自治区藏药标准化研究重点实验室, 拉萨 850000; 2. 西藏自治区地质矿产勘查开发局中心实验室, 拉萨 850000)

摘要 目的: 研究7批藏药配方用松石炮制品的内在质量, 完善其鉴别方法, 为今后藏药材逐步研究制定《藏药饮片标准》奠定基础。方法: 从西藏自治区3家主要藏药生产单位收集7批松石炮制品, 采用现代矿物药鉴定学方法进行鉴定, 结合性状、理化鉴别、岩石薄片鉴定、等离子发射光谱(ICP-OES)、化学分析等现代矿物学鉴定方法测定分析多种元素, 评价其质量状况。结果: 7批松石炮制品主要成分为含水的铜铝磷酸盐 $[\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$, 因其被炮制成不同的性状, 使其所含各成分的量有所差别; 部分样品中含有围岩碎块, 表示掺杂其它类的矿物。结论: 用现代矿物药鉴定方法与岩石薄片、等离子发射光谱、化学分析等现代矿物学鉴定方法相结合能够更好地评价松石炮制品的特征与质量, 且切片显微技术的应用能够为更准确地鉴定和控制松石炮制品的质量提供技术支持。同时, 矿物学鉴别技术的引入可为藏药松石炮制品科学鉴定规范的形成及矿物药的深入研究提供参考。

关键词: 松石; 炮制品; 藏药; 矿物学; 鉴别; 质量研究

中图分类号: R29 文献标识码: A 文章编号: 1002-7777(2020)09-1047-10

doi:10.16153/j.1002-7777.2020.09.008

Identification and Quality Study of Processed Songshi Products for Tibetan Medicine Formulation

Ni Mapanduo^{1#}, Ge Sangzhuoga^{2#}, Qi Ming^{2*}, Fang Jinlin², A Wangrenqing², Wang Jieci¹, Da Wazhuoma¹
(1. Key Laboratory of Tibet Autonomous Region for Standardization of Tibetan Medicines, Tibet Institute for Food and Drug Control, Lhasa 850000, China; 2. Central Laboratory, Tibet Autonomous Region Geological and Mineral Exploration And Development Bureau, Lhasa 850000, China)

Abstract Objective: To study the internal quality of seven batches of processed Songshi products for Tibetan medicine formulation and to improve their identification methods so as to lay a foundation for further study and formulation of *Standards for Decoction Pieces of Tibetan Medicine*. **Methods:** Seven batches of processed Songshi products were collected from three main Tibetan medicine producing units in Tibet Autonomous Region, and identified by modern methods of mineral pharmacological identification. Several elements were determined and analyzed by modern mineralogical methods, such as properties, physicochemical identification, rock slice identification, ICP-OES and chemical analysis, and their quality was evaluated. **Results:** The main components of seven batches of processed Songshi products were water-containing copper-aluminium phosphate

基金项目: 西藏自治区科技计划项目(课题)“10种藏药饮片(提取物)质量标准研究与制定”(编号 2015XZ01G61)

作者简介: 尼玛潘多; 研究方向: 中药、藏药质量控制研究; Tel: (0891) 6811347; E-mail: 649202265@qq.com

共同第一作者: 格桑卓嘎; 研究方向: 岩矿鉴定; Tel: (0891) 6867433; E-mail: 465108871@qq.com

通信作者: 齐明; 研究方向: 宝玉石鉴定; Tel: (0891) 6867433; E-mail: 1412393570@qq.com

[$\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$], and their processing properties were different. Some samples contained wall rock fragments, which were doped with other minerals. **Conclusion:** The combination of modern methods of identification of mineral drugs with modern mineral methods, such as properties, physicochemistry, rock slices, plasma emission spectroscopy and chemical analysis could better evaluate the characteristics and quality of processed Songshi products, and the application of slice microscopy could provide technical support for more accurate identification and control of the quality of processed Songshi products. At the same time, the introduction of mineralogical identification technology could provide references for the formation of scientific identification criteria for processed Songshi products of Tibetan medicine and the in-depth study of mineral drugs.

Keywords: Songshi; processed products; Tibetan medicine; mineralogy; identification; quality study

松石又名绿松石,因其“形似松球、色近松绿”而得名,为藏族习用药材,藏药名“优”。松石属于成分复杂的磷酸盐矿物,是一种内生的热液交代产物,属于风化壳的产物,在表生条件下由含铜水溶液与含氧化铝矿物及含磷矿物的岩石作用后,在矿脉中沉淀形成结核状矿物,其成分为主含铜铝的含水磷酸盐【 $\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 】。松石在藏医临床中应用广泛,具有清热解毒、保肝明目的功效,用于治疗“庆乃胆布”病、肝炎、中毒性肝病及眼病等^[1-3]。其经炮制加工后是生产七十味珍珠丸、仁青常觉丸、仁青芒觉丸、二十五味松石丸等名贵藏药的配方原料。各藏药生产、使用单位加工炮制的品种较多,工艺基本依据传统方法,单炮制品没有科学的质量控制方法,鉴定方法几乎为空白,不利于进行质量控制和监督管理。

本研究基于当前藏药使用逐渐广泛、市场潜力大等背景,以松石炮制品作为研究对象,对生产单位进行实地调研,收集西藏自治区内3家主要藏药生产单位7批松石炮制品,并采用科学的岩矿鉴定技术以及最佳分析测试方法,研究藏药配方用松石炮制品的质量,为今后逐步制定《藏药饮片标准》奠定基础。

1 仪器与材料

1.1 仪器

ZF-6型三用紫外线分析仪(上海嘉鹏科技有限公司)、电子天平(梅特勒XXS205DU)、偏光显微镜(AXIOscope-40 ZEISS)、等离子发射光谱ICP-OES(JCP-OES PERKINELMER)、发射光谱OES(JCP-OES PERKINELMER)、原子荧光光谱AFS(北京吉天)。

1.2 材料

国家岩石、矿石标准品 GBW07162,试剂均为

分析纯(天津科密欧化学试剂有限公司),松石炮制品及松石原药材分别购自西藏自治区内主要的3家藏药生产单位,分别以SS1~SS3表示(见表1)。

表1 收集的样品信息

样品编号	样品来源	批号
1#	SS1	Y-1603250101
2#	SS1	Y-15031201-1
3#	SS1	Y-15031201-2
4#	SS2	160201
5#	SS2	160202
6#	SS3	160232
7#	SS3	150611

2 试验方法

2.1 现代矿物药理学鉴定方法

对松石样品的性状、断口、质地、色泽、条痕、气味、解理、莫氏硬度进行鉴别;采用理化鉴别方法测定松石在酸性溶媒中的可溶性;借助在长波紫外光(365 nm)和短波紫外光(254 nm)下的荧光特性及氨水擦拭鉴别松石样品是否染色、掺伪。

2.2 现代矿物学鉴定方法

以岩石分类命名GB/T 17412.2-1998、珠宝玉石鉴定GB/T 16553-2017及《西藏自治区岩石分类命名》等为依据进行岩石分类和命名,并参照DZ/T 0275.4-2015 岩矿鉴定技术、化学分析参照、《岩石矿物分析》、《岩石和矿石分析规程》等国

家和行业相关标准进行鉴定。

2.2.1 偏光显微镜对样品薄片鉴定

将样品进行切片,做成厚度为0.03 mm的薄片,在偏光显微镜下进行鉴定^[4-5],主要观察矿物成分、结构构造、岩石类型及相关成因等。

2.2.2 主要元素、微量及痕量元素测定及研究

取7批样品自然风干,采用无污染加工法,用Optima 5300DV电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)、ELAN DRC-e电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)、AFS-820原子荧光光谱(AFS)、E5000全谱直读电弧发射光谱仪仪器进行测定。按岩矿分析描述的方法: 0.1×10^{-2} (0.1%)以上为常量, $0.1 \times 10^{-2} \sim 0.1 \times 10^{-6}$ 为微量, 0.1×10^{-6} 以下为痕量。本研究对常量元素的描述,除主要成分外,一般以“少量”描述。

采用Optima 5300DV电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定Ag、Al₂O₃、CaO、Cu、TFe₂O₃、K₂O、Li、MgO、MnO、Na₂O、P₂O₅、Sr、TiO₂、V、Zn元素。取7批样品分别研磨至粒径 ≤ 0.097 mm的粉末,各取0.1000 g,精密称定,置锥形瓶中,加入盐酸5 mL、硝酸8 mL、氢氟酸与高氯酸混合酸5 mL,电热板加热溶,矿白烟冒尽后用50%王水提取定容至25 mL量瓶中,摇匀,作为供试品溶液。另取矿石标准品约0.1000 g,置锥形瓶中,同供试品制备法制成对照品溶液。

采用ELAN DRC-e电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定Sc、Be、Cr、Co、Ni、Ga、Mo、Rb、Nb、Cd、In、Ba、Cs、Pb、Tl、W、U、Bi、Th元素。取7批样品分别研磨至粒径 ≤ 0.097 mm的粉末,各取0.1000 g,精密称定,分别置锥形瓶中,加入硝酸5 mL,氢氟酸与高氯酸混合酸(3:1)6 mL,电热板加盖加热溶矿2小时,揭盖继续加热至白烟冒尽,用30%硝酸溶液提取,定容至45 mL,摇匀,作为供试品溶液。另取矿石标准品约0.1000 g,置锥形瓶中,同供试品制备法制成对照品溶液。

采用AFS-820原子荧光光谱(AFS)仪器测定As、Sb、Hg元素。测定方法(As、Sb元素):取7批样品分别研磨至粒径 ≤ 0.097 mm的粉末,各取

0.1000 g,精密称定,分别置比色管中,加入50%王水溶液10 mL,摇匀,水浴溶矿2小时,期间摇匀一次。取出,冷却后加入5%硫脲5 mL+5%抗坏血酸混合溶液,用蒸馏水定容至刻度,放置2小时,作为供试品溶液。取矿石标准品约0.1000 g,置比色管中,同供试品制备法制成对照品溶液。测定方法(Hg元素):取7批样品分别研磨至粒径 ≤ 0.097 mm的粉末,各取0.1000 g,精密称定,分别置比色管中,加入50%王水溶液10 mL,摇匀,水浴溶矿2小时,期间摇匀一次,作为供试品溶液。取本矿石标准品约0.1000 g,置比色管中,同供试品制备法制成对照品溶液。

采用E5000全谱直读电弧发射光谱仪仪器测定B、Sn元素。取7批样品分别研磨至粒径 ≤ 0.097 mm的粉末,各取0.1000 g,精密称定,加入0.1000 g光谱缓冲剂放入瓷坩埚中,自动搅拌15分钟,将搅拌均匀的样品装入电极中,滴加无水乙醇-水(1:1)2滴,放入烘箱,90℃烘30 min,作为供试品溶液。另取矿石标准品约0.1000 g精密称定,同供试品制备法制成对照品溶液。

3 结果与分析

3.1 松石炮制品的现代矿物药鉴定学方法鉴定结果及分析

根据现代矿物药鉴定学方法对7批不同生产单位的样品进行鉴别,松石炮制品各生产单位炮制性状不同,呈现不同的形状及颜色(见图1)。样品经性状鉴别与理化鉴别初步符合松石标准,但因松石主要成分为含水的铜铝磷酸盐【CuAl₆(PO₄)₄(OH)₈·5H₂O】,致色元素铁(Fe)可代替部分致色元素铝(Al)形成不完全类质同象。炮制品在炮制过程中,铁(Fe)代替铝(Al)的程度不同,且发生失水导致颜色发生变化;7批样品质地较重、无特殊气味及味道,无解理,莫氏硬度为4~6;在酸性溶媒中均溶解缓慢,在长波(365 nm)紫外线下无荧光或呈现一种黄绿色弱荧光,在短波(254 nm)紫外线下无荧光;不规则块状及片状样品用肉眼观察颜色,均无着色不均,无外深内浅,小裂隙及孔洞内没有染料聚集。用蘸有氨水的棉签擦拭,棉签未被染色(详见表2)。

表2 松石及其炮制品外观特征鉴定结果

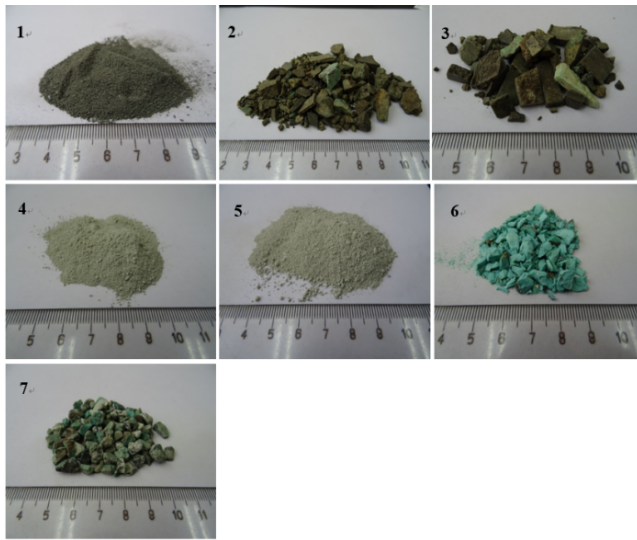
样品编号	形状	颜色	气、味	矿物鉴定特征
1#	粉末	黑褐色	气微, 味淡	土状光泽, 质重, 以手指撮之无粒状物; 在长波(365 nm)紫外线下, 无荧光或呈现一种黄绿色弱荧光, 在短波(254 nm)紫外线下无荧光; 滴加盐酸、硝酸溶解缓慢
2#	不规则块状片状	绿褐色、灰绿色、黑褐色	气微, 味淡	土状光泽, 贝壳状断口, 不透明, 可见暗色基质, 有黑色斑点或纤维铁质、碳质包裹, 质重; 无解理、莫氏硬度为4~5; 在长波(365 nm)紫外线下, 无荧光或呈现一种黄绿色弱荧光, 在短波(254 nm)紫外线下无荧光; 无着色不均, 小裂隙及孔洞内没有染料聚集; 用蘸有氨水的棉签擦拭, 棉签不被染色; 滴加盐酸、硝酸溶解缓慢
3#	不规则块状片状	绿褐色、灰绿色、黑褐色	气微, 味淡	土状光泽, 贝壳状断口, 不透明, 可见暗色基质, 有黑色斑点或纤维铁质、碳质包裹, 质重; 无解理、莫氏硬度为4~5; 在长波(365 nm)紫外线下, 无荧光或呈现一种黄绿色弱荧光, 在短波(254 nm)紫外线下无荧光; 无着色不均, 小裂隙及孔洞内没有染料聚集; 用蘸有氨水的棉签擦拭, 棉签不被染色; 滴加盐酸、硝酸溶解缓慢
4#	粉末	灰白色至灰绿色	气微, 味淡	土状光泽, 质重, 以手指撮之无粒状物; 在长波(365 nm)紫外线下, 无荧光或呈现一种黄绿色弱荧光, 在短波(254 nm)紫外线下无荧光; 滴加盐酸、硝酸溶解缓慢
5#	粉末	灰白色至灰绿色	气微, 味淡	土状光泽, 质重, 以手指撮之无粒状物; 在长波(365 nm)紫外线下, 无荧光或呈现一种黄绿色弱荧光, 在短波(254 nm)紫外线下无荧光; 滴加盐酸、硝酸溶解缓慢
6#	不规则块状片状	绿色	气微, 味淡	蜡状光泽, 质重; 不透明, 无解理、莫氏硬度为5~6; 在长波(365 nm)紫外线下, 无荧光或呈现一种黄绿色弱荧光, 在短波(254 nm)紫外线下无荧光; 无着色不均, 小裂隙及孔洞内没有染料聚集; 用蘸有氨水的棉签擦拭, 棉签不被染色; 滴加盐酸、硝酸溶解缓慢
7#	不规则块状片状	浅绿色至黑褐色	气微, 味淡	土状光泽, 贝壳状断口, 不透明, 可见暗色基质, 有黑色斑点或纤维铁质、碳质包裹, 质重; 无解理、莫氏硬度为5~6; 在长波(365 nm)紫外线下, 无荧光或呈现一种黄绿色弱荧光, 在短波(254 nm)紫外线下无荧光; 无着色不均, 小裂隙及孔洞内没有染料聚集; 用蘸有氨水的棉签擦拭, 棉签不被染色; 滴加盐酸、硝酸溶解缓慢

3.2 松石炮制品的现代矿物学鉴定方法及分析

3.2.1 偏光显微镜鉴定样品薄片

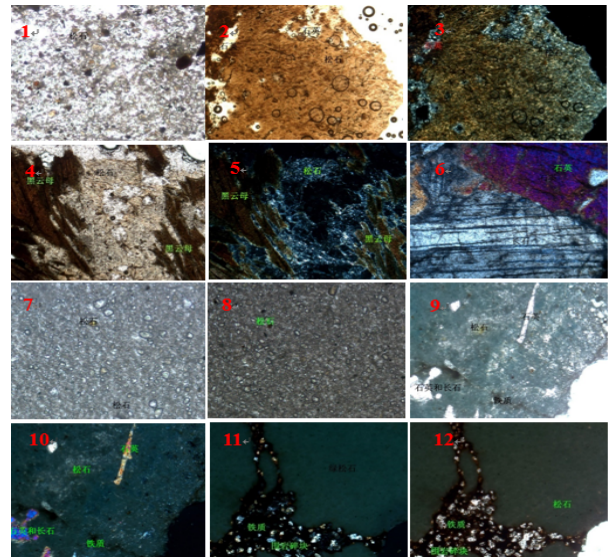
结果显示7批样品在5×10单偏光、正交偏光下呈现不同的颜色，晶体结构、晶体粒径、样品纯度有所差别（见图2、表3）。粉末状炮制品在偏光显微镜下特征不明显，薄片多色性较弱，密度不可测，晶体结构有不规则片状、块状、隐晶质结构，晶体粒径范围为0.03~0.15 mm。不规则块状及片状炮制品在偏光显微镜下呈现隐晶质集合

体分布，半透明，呈现的颜色比手标本略浅，因矿物颗粒小、多色性难以观察、呈集合体颜色、正中突起、最高干涉色可达三级黄绿，但由于颜色较深，干涉色总是显蓝、绿色调，由于颗粒极细，所有的颗粒不可能同时消光，正交偏光镜下整个矿片不出现消光现象。晶体粒径范围为0.05~2.3 mm。部分样品不纯，可见1种或2种以上杂物成分，其中批号（Y-15031201-1、Y-15031201-2、160232、150611）杂物成分为围岩碎块、铁质和碳质物等^[8]。



注：图中1~7分别对应样品1#~7#。

图1 7批松石炮制品性状图



注：1. Y-1603250101；2、3. Y-15031201-1；4、5、6. Y-15031201-2；7. 160201；8. 160202；9、10. 160232；11、12. 150611。

图2 7批松石炮制品的单晶偏光图与正交偏光图

表3 松石及其炮制品偏光显微镜鉴定结果

样品编号	薄片颜色	结构	晶体粒度/mm	结果
1#	浅黄色、黑褐色、多色性较弱	不规则片状	0.03~0.15	无杂物成分
2#	黄褐色、浅褐色、半透明，因矿物颗粒小，多色性难以观察	隐晶质结构	0.05~2	有杂物成分，部分可见由石英等白色矿物聚集而成的
3#	黄褐色、浅褐色、半透明、比手标本略浅，因矿物颗粒小，多色性难以观察	隐晶质结构	0.1~2.3	有杂物成分，可见围岩碎块：主要由半自形柱状长石、他形粒状的石英、半自形板片状的黑云母组成
4#	浅黄色、黑褐色、多色性较弱	隐晶质结构	0.03~0.08	无杂物成分
5#	薄片颜色为浅黄色至黑褐色、多色性较弱	不规则片状、隐晶质结构	0.03~0.05	无杂物成分

续表 3

样品编号	薄片颜色	结构	晶体粒度/mm	结果
6#	黄褐色、浅绿色、半透明、比手标本略浅	隐晶质结构	0.05~0.8	有杂物成分, 可见隐晶质集合体分布的松石、铁质和碳质物分布于松石裂隙中
7#	绿色至浅绿色、半透明、比手标本略浅	隐晶质结构	0.1~0.5	有杂物成分, 可见隐晶质集合体分布的松石、铁质和围岩碎块沿松石裂隙分布, 围岩碎块成分主要由石英和长石组成, 和氧化铁质胶结在一起

3.2.2 密度测定

由结果分析可知粉末状炮制品密度不可测, 不规则块状及片状炮制品的密度2.5500~2.7100。

由于3个生产单位的炮制性状不同, 不易做对比。因药材松散、不坚硬, 所测密度较正常值(2.40~2.90 g/cm³) 偏低(见表4)。

表4 样品密度测定表

样品编号	最低值/(g/cm ³)	最高值/(g/cm ³)	平均值/(g/cm ³)
1#	—	—	—
2#	2.4923	2.6129	2.5500
3#	2.5461	2.6139	2.5800
4#	—	—	—
5#	—	—	—
6#	2.6555	2.6666	2.6600
7#	2.7043	2.7307	2.7100

注: 1#、4#、5#样品为粉末状, 密度无法测定, 一代表无测定数据。

3.2.3 主要元素、微量及痕量元素测定及研究

(1) 主要元素

7批松石炮制品用ICP-OES分析方法测定出15种主要无机元素含量及其平均值(见表5、6), 元素之间有一定的相关性, 从表6可以看出炮制品SS1的样品TFe₂O₃、MgO、K₂O、TiO₂、Li、Sr、CaO、Na₂O、MnO的含量最高, P₂O₅、Ag、Al₂O₃含量最低; SS2的Ag的含量最高, Cu、Zn、V含量最低; SS3的Cu、P₂O₅、Zn、Al₂O₃的含量最高, TFe₂O₃、K₂O、MgO、TiO₂、Li、Sr、CaO、Na₂O、MnO、V含量最低。

(2) 微量元素

用ELAN DRC-e电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)分析法测定出7批松石炮制品中19种微量元素含量及其平均值(见表7、8), 元素之间有一定的相关性, 从表8可以看出SS1的样品Sc、Co、Cr、Ni、Ga、Rb、Bi、Th、Nb、Cs、Tl、W、

Cd、Ba、U的含量最高, Be、In含量最低; SS2的样品Pb的含量最高, Ga、Mo、Cs、U、Nb、Cd、Tl、W含量最低; SS3的样品Be、Mo、In的含量最高, Cr、Sc、Co、Ni、Rb、Bi、Pb、Th、Ba含量最低。

(3) 痕量元素

7批松石炮制品用AFS-820原子荧光光谱(AFS)仪器测定出3种痕量无机元素(As、Sb、Hg)及其平均值; 用E5000全谱直读电弧发射光谱仪仪器测定出2种痕量无机元素(B、Sn)及其平均值(见表9、10)。SS1样品的Hg含量最高, SS2样品的As含量最低, SS3样品的As含量最高、Hg含量最低; SS1的样品B含量最高, SS2的样品B、Sb、Sn含量最低, SS3的样品Sn、Sb的含量最高。结果可以看出3个厂家样品中都存在痕量有害元素Hg、As。

表5 (ICP-OES) 仪器测定松石主要元素含量表

编号	主要元素名称														
	Cu	P ₂ O ₅	TFe ₂ O ₃	MgO	Zn	Ag	Al ₂ O ₃	K ₂ O	TiO ₂	Li*	Sr*	CaO	V*	Na ₂ O	MnO
1#	3.12	17.73	6.37	0.55	0.42	2.83	16.37	0.36	0.051	8.68	767	4.35	994	0.12	0.0063
2#	3.90	1.25	7.85	4.06	0.036	2.56	17.98	1.20	0.079	33.0	374	3.59	162	0.19	0.10
3#	4.70	1.22	8.90	3.71	0.040	2.38	17.00	1.42	0.72	34.6	511	6.45	268	1.34	0.088
4#	3.24	20.69	4.42	0.49	0.095	26.2	19.50	0.19	0.097	23.2	428	4.70	192	0.17	0.0048
5#	3.22	20.00	4.46	0.39	0.093	19.1	19.56	0.18	0.093	23.3	399	3.82	185	0.15	0.0044
6#	5.96	28.38	4.27	0.12	0.42	5.21	23.07	0.080	0.092	3.66	13.5	0.025	298	0.033	0.0028
7#	4.78	24.06	3.65	0.45	0.33	3.32	28.52	0.067	0.062	8.34	306	3.20	747	0.079	0.0040
GBW07162	0.26	0.19	6.66	1.55	0.82	18.1	13.81	3.77	0.32	49.15	159.00	1.54	86.66	0.64	0.11

注:表中数量级为10⁻²,其中(Li、Sr、V三种元素)上标“*”者为10⁻⁶。

表6 (ICP-OES) 仪器测定松石炮制品主要元素含量平均值表

编号	主要元素名称														
	Cu	P ₂ O ₅	TFe ₂ O ₃	MgO	Zn	Ag	Al ₂ O ₃	K ₂ O	TiO ₂	Li*	Sr*	CaO	V*	Na ₂ O	MnO
SS1	3.91	6.73	7.71	2.77	0.17	2.59	17.12	0.99	0.28	25.43	550.67	4.79	475	0.55	0.0658
SS2	3.23	20.35	4.44	0.44	0.094	22.65	19.53	0.185	0.095	23.25	413.5	4.26	188.5	0.16	0.0046
SS3	5.37	26.22	3.96	0.285	0.375	4.265	25.795	0.073	0.077	6.00	159.75	1.613	522.5	0.056	0.0034
GBW07162	0.26	0.19	6.66	1.55	0.82	18.1	13.81	3.77	0.32	49.15	159.00	1.54	86.66	0.64	0.11

注:表中数量级为10⁻²,其中(Li、Sr、V三种元素)上标“*”者为10⁻⁶。

表7 (ICP-MS) 仪器测定松石微量元素含量表

编号	微量元素																		
	Sc	Be	Cr	Co	Ni	Ga	Mo	Rb	Bi	Th	Nb	Cd	In	Ba	Cs	Pb	Tl	W	U
1#	4.80	7.88	833	10.6	319	19.0	308	2.40	0.12	0.70	0.63	9.19	0.49	7266	0.16	32.2	0.82	1.90	120
2#	22.6	4.39	686	62.4	290	39.2	3.27	63.0	3.58	8.55	11.9	0.49	0.15	784	2.26	47.9	0.27	1.03	37.0
3#	18.6	3.28	1176	48.0	332	37.8	4.88	72.8	3.15	54.6	10.5	0.64	0.18	1225	2.10	45.4	0.32	1.97	23.5
4#	7.20	5.18	162	30.5	51.6	12.5	21.4	1.40	0.37	1.24	0.16	1.12	0.72	1408	0.09	359	0.20	0.53	28.7
5#	5.52	5.37	173	31.0	46.8	12.5	22.5	1.30	0.41	0.85	0.099	1.18	0.75	1430	0.05	57.5	0.19	0.55	27.6
6#	4.99	9.49	2135	1.59	10.4	49.9	134	1.10	0.17	0.01	0.25	0.95	2.52	843	0.13	52.8	0.33	0.51	110
7#	2.02	6.18	523	3.34	45.8	11.3	180	0.54	0.10	0.07	0.038	5.51	0.61	1136	0.02	24.5	0.42	0.84	89.6
GBW07162	13.24	3.21	47.67	13.73	23.37	21.50	29.61	160	2.73	13.5	12.7	30.69	1.54	747	17.8	4070	1.09	9.80	4.07

注:表中数量级为 10^{-6} 。

表8 (ICP-MS) 仪器测定松石炮制品微量元素含量平均值表

编号	微量元素																		
	Sc	Be	Cr	Co	Ni	Ga	Mo	Rb	Bi	Th	Nb	Cd	In	Ba	Cs	Pb	Tl	W	U
SS1	15.33	5.18	898.33	40.33	313.67	32	105.38	46.07	2.28	21.28	7.68	3.44	0.27	3091.7	1.51	41.83	0.47	1.63	60.17
SS2	6.36	5.275	167.5	30.75	49.2	12.5	21.95	1.35	0.39	1.045	0.13	1.15	0.74	1419	0.07	208.25	0.20	0.54	28.15
SS3	3.505	7.835	132.9	2.465	28.1	30.6	157	0.82	0.135	0.04	0.14	3.23	1.57	989.5	0.08	38.65	0.38	0.68	99.9
GBW07162	13.42	3.21	47.67	13.73	23.37	21.50	29.61	160	2.73	13.5	12.7	30.69	1.54	747	17.8	4070	1.09	9.80	4.07

注:表中数量级为 10^{-6} 。

表 9 7 批松石样品及标准品中 As、Sb、Hg、B、Sn 元素含量表

编号	痕量元素				
	As*	Sb*	Hg**	B*	Sn*
1#	432.00	54.20	22296.00	32.80	15.50
2#	17.70	2.80	2922.00	88.20	18.10
3#	13.60	2.27	1414.00	121.00	17.10
4#	153.00	15.20	4366.00	17.30	4.26
5#	154.40	11.30	2002.00	4.18	9.91
6#	3680.00	210.00	1198.00	11.50	96.10
7#	501.00	90.00	2217.00	70.00	54.50
GBW07162	442.45	110.60	4282.56	35.58	6.58

注：表中“*”者数量级为 10^{-6} ，标“**”者数量级为 10^{-9} 。

表 10 不同生产单位松石炮制品及标准品中 As、Sb、Hg、B、Sn 元素含量平均值表

样品标识	痕量元素				
	As*	Sb*	Hg**	B*	Sn*
SS1	154.43	19.76	75544.00	80.67	16.90
SS2	153.70	13.25	3184.00	10.74	7.08
SS3	2090.50	150.00	1707.50	40.75	75.30
GBW07162	442.45	110.60	4282.56	35.58	6.58

注：表中“*”者数量级为 10^{-6} ，标“**”者数量级为 10^{-9} 。

通过对3个生产单位的样品所含主要元素、微量及痕量元素量的分析和比较,可以为松石炮制品的质量控制和安全性评价及临床应用提供一定参考,从而达到安全、有效的药用。根据文献记载松石主要成分为含水的铜铝磷酸盐【 $\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 】,并含少量钙(Ca)、铁(Fe)、镁(Mg),综合以上测定结果,可认为3个生产单位7批松石炮制品主要控制指标元素为铝(Al)、铜(Cu)、磷(P)、钙(Ca)、铁(Fe)、镁(Mg)等(见表11)。

表 11 松石炮制品主要成分含量表

主要成分	含量		
	最低值	最高值	平均值
铝(Al)	8.68	15.12	11.90
铜(Cu)	3.12	5.96	4.54
磷(P)	12.49	6.51	0.04
钙(Ca)	0.04	11.55	5.80
铁(Fe)	2.56	5.50	4.03
镁(Mg)	0.07	2.44	1.26

注:表中数量级均为 10^{-2} 。

3家生产单位的7批炮制品中各主要成分测定范围:铝(Al)(8.68%~15.12%)、铜(Cu)(3.12%~5.96%)、磷(P)(0.53%~12.49%),钙(Ca)(0.04%~11.55%)、铁(Fe)(2.56%~5.50%)、镁(Mg)(0.07%~2.44%)。铁(Fe)可代替部分铝(Al)形成类质同象。

4 讨论

7批松石炮制品各生产单位炮制性状不同,呈现不同的形状及颜色。采用性状鉴别与理化鉴别等现代矿物药理学鉴定方法能初步鉴定松石及其炮制品的优劣。用现代矿物学鉴定方法中偏光显微镜对样品薄片鉴定是直观、科学、准确、高效的鉴定方法,可以鉴定出松石炮制品的矿物种

类、矿物结构、样品构造以及矿物含量、样品纯度、所含杂物成分等。使用ICP-OES、ICP-MS、AFS、E5000全谱直读电弧发射光谱仪等对松石炮制品中39种主要元素、微量及痕量元素进行测定。3个生产单位7批松石炮制品主要控制指标元素为铝(Al)、铜(Cu)、磷(P)、钙(Ca)、铁(Fe)、镁(Mg)等。各生产厂家样品中铝(Al)、铜(Cu)、磷(P)、钙(Ca)、铁(Fe)、镁(Mg)的含量有所差别,可作为评价药材质量的指标。7批炮制品所含元素量检测中可见汞(Hg)、砷(As)含量很少。用现代矿物药理学鉴定学方法与现代矿物学鉴定方法相结合进行鉴别,提高了藏药配方用松石炮制品鉴定的准确性和可靠性,使本研究更具可信性,丰富了研究的内容。矿物学鉴别技术的引入可为藏药配方用矿物药炮制品科学鉴定规范的形成及深入研究提供参考。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国卫生部. 卫生部药品标准·藏药: 第一册[S]. 1995: 54.
- [2] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草: 藏药卷[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999: 13.
- [3] 中国科学院西北高原生物研究所. 藏药志[M]. 西宁: 青海人民出版社, 1991: 581.
- [4] 常丽华. 透明矿物薄片鉴定手册[M]. 北京: 地质出版社, 2006: 1-7.
- [5] 李胜荣. 结晶学与矿物学[M]. 北京: 地质出版社, 2008: 279.
- [6] 张蓓莉. 系统宝石学[M]. 北京: 地质出版社, 2006: 389-398.
- [7] 曾广策. 简明光性矿物学[M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 1998: 89.
- [8] 项智, 李先加, 魏立新, 等. 藏药“君西”的药学及矿物学鉴别研究[J]. 中药材, 2017, 40(11): 2541-2545.

(收稿日期 2019年7月4日 编辑 邹宇玲)