

中药琥珀及其伪品的鉴定

徐州医学院第二附属医院(221006) 王继光*

摘要 用偏光显微镜、电子显微镜等对琥珀及其伪品进行了对照鉴定,并用等离子体发射光谱进行了微量元素分析。结果伪品是蛋白石;煤珀与蛋白石都含有35种微量元素,蛋白石含Ca、Mg、Al、Fe量大于煤珀10~70倍,亦可作为鉴别的依据。

关键词 煤珀 蛋白石 偏光显微镜 电子显微镜 等离子发射光谱分析

琥珀为较常用的中药,具有安神镇惊、活血利尿之功效。其为古代松科松属植物的树脂埋藏地下经年久转化为树脂化石。由于产状不同,一般分为两种,产在砂质粘土层中采取称为琥珀;产在煤层中采取称为煤珀。近年发现一种煤珀与习用的不同,经性状、偏光显微镜、荧光、能谱及透射与扫描电子显微镜等方法鉴定,结果是蛋白石。以蛋白石伪充煤珀出售,尚属首次发现。为了保证药品质量,现报道如下,供鉴定参考。

1 琥珀及其伪品的鉴定

1.1 性状鉴定:煤珀(购自辽宁商品)为不规则颗粒状,径1.0~3.1mm。黄色、黄棕色或棕褐色。透明或半透明。体较轻,质硬脆,易砸碎,断面具玻璃样光泽。嚼之无砂石感。气无,味淡。

蛋白石:形状似煤珀,但颗粒较细小,径0.6~1.8mm。浅黄色、黄棕色。半透明,光泽较暗淡,质坚硬,不易砸碎,可刻划玻璃留下划痕。嚼之砂石感,不易碎。无气,无味。

1.2 理化鉴别:

1.2.1 煤珀:a)取少许以火燃之,易熔化,并冒黑烟,当熄灭时发白烟,微有松香气。b)取煤珀少许,置试管中,加入硫酸约1ml,即浮于硫酸表层,振摇后溶解于硫酸,呈黄棕色液体。

1.2.2 蛋白石:a)取蛋白石少许,用火燃之不熔化,不冒烟,并具异臭气。b)取蛋白石少许,置试管中,加入硫酸约1ml,即沉下,振摇后,不溶于硫酸。置过夜,微溶,硫酸液呈很淡的黄棕色。

1.3 显微鉴定:

1.3.1 煤珀:置偏光显微镜下油浸法观察,薄片者为不规则粒状,无色或浅黄色。透明,可见到次贝壳状断面;低突起,折光率 $N \approx 1.538$ 。正交偏光下全消光,为均质体。

1.3.2 蛋白石:于偏光镜下,无色透明,有时微带浅褐色,次贝壳状断面显著;高负突起,折光率 $N \approx 1.442$ 。正交偏光镜下全消光,有时干涉色微显深灰色(因内应力作用)。

1.4 荧光测试:MPV-SP显微光谱光度计。

1.4.1 煤珀:用紫外光激发煤珀时,产生很强的亮黄绿色荧光。

1.4.2 蛋白石:用同样方法无荧光显示。

1.5 能谱测试:AN10000能谱仪。

1.5.1 煤珀:未见金属元素或其它元素峰。见能谱分布图(图1, A)。

1.5.2 蛋白石:样品中SiO₂含量为主,另含有Mn、Mg、Al、Ca等,见能谱分布图(图1,

*Address: Wang Jiguang, The Second Affiliated Hospital, Xuzhou Medical College, Xuzhou

B)。

1.6 透射与扫描电子显微镜测试: JEM-200CX透射电子显微镜及S₂₅₀ MK₈扫描电子显微镜。

1.6.1 煤珀: 破碎后, 样品表面较光滑, 大多数颗粒边缘能见到不完全的次贝壳状断面(图2)。

1.6.2 蛋白石: 为均晶质体, 样品中SiO₂圆形球粒少量存在, 其直径在200nm左右。二氧化硅呈整齐堆放的部分稀少, 大部分为无定形的集合体(絮状小颗粒), 亦呈凝胶态集合体(图3)。

2 琥珀及其伪品微量元素发射光谱定量分析

仪器与实验条件: 仪器系Jarrel-Ash II 1160等离子体发射光谱仪。功率1kW, 氩气流量为冷却气17L/min, 等离子气O₂, 载气为0.4L/min, 雾化气压力2068.43kPa, 溶液提升量3ml/min, 观察高度17mm, 积分时间7s。分别精密称取样品0.1~0.2g, 进行测试, 结果见表1。

3 讨论

中药琥珀系树脂化石, 其主要成分为琥珀松香高酸(C₁₀H₈O₄)。因而易破碎, 燃之易熔, 并稍带松香气。密度比硫酸小, 溶于硫酸, 于偏光镜下, 突起低, 折光率N≈1.538。

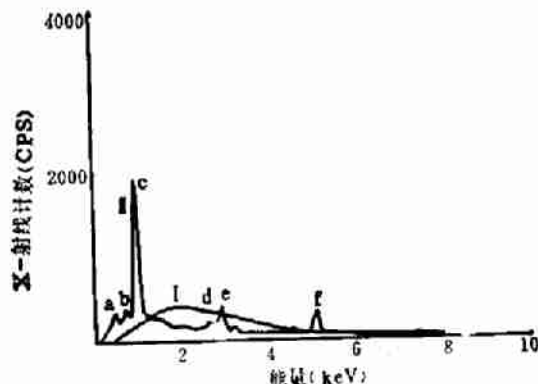


图1 能谱分布图

I-煤珀 II-蛋白石

a-镁 b-铝 c-硅 d-钾 e-钙 f-铁



图2 琥珀的扫描二次电子像(A)
图3 蛋白石的透射电镜照片(B)

表1 微量元素分析结果

	Al	Fe	Ca	Mg	K	Na	Ti	Mn	P	Ba	Be	Co
	(%)											
煤珀	0.17	0.05	0.08	<0.05	<0.20	0.08	172.00	1576.00	165.50	29.33	<1.00	<1.00
蛋白石	1.71	0.66	5.49	9.52	0.54	0.09	737.40	24.00%	631.10	3063.00	<1.00	12.49
	Cr	Cu	Ga	Li	Ni	Pb	Sr	Th	V	Zn	La	Ce
	(μg/g)											
煤珀	26.81	10.29	5.74	0.84	4.85	<13.00	7.12	<3.00	3.09	15.50	<2.00	11.89
蛋白石	<4.00	17.59	<5.00	51.38	45.62	<13.00	439.50	<3.00	<1.50	62.38	17.05	51.89
	Nd	Sm	Dy	Y	Yb	Sc	Bi	Cd	Mo	Ta	Zr	
煤珀	5.40	<2.50	<1.50	0.94	<0.30	1.01	102.70	<1.00	<4.00	<10.00	4.73	
蛋白石	117.00	2.88	389.80	34.49	2.40	8.69	895.80	<1.00	<4.00	<10.00	<1.00	

在荧光测试中有荧光反应。在能谱测试中未见到任何元素的特征峰。电子显微镜测试可见到不完全的次贝壳状断面。伪品蛋白石是含水氧化硅, 其成分为SiO₂·nH₂O, 因而质坚硬, 可刻划玻璃成痕, 燃之不溶, 密度比硫酸大, 不溶于硫酸, 于偏光镜下高负突起, 折光率N≈

1.442, 亦为非晶质体。在荧光测试中无荧光反应。在能谱测试中可见到硅及Mn、Ca、Mg、Al等金属离子峰。在用电子显微镜对其内部结构的研究中, 可见SiO₂球呈不规则排列。该蛋白石含Mn量高, 颜色变深。从等离子体发射光谱分析结果中可以看出, 蛋白石中含Ca、Mg、Al、Fe的量较高, 这一点与文献记载一致[武汉地质学院矿物教研室. 结晶学及矿物学. 下册. 北京: 地质出版社, 1979.66], 分别高于煤珀的10~70倍。有害元素Al、Ti、Ba、Sr、Dy、Bi的含量均高, Pd、Cd的含量两者相似。

煤珀与伪品蛋白石虽然外形相似, 但其物理性质、光性特征、荧光反应、化学组成均不相同。使用时应注意鉴别, 以确保临床用药的安全、有效。

致谢: 中国矿业大学分析测试中心代为荧光、能谱及电子显微镜测试。国家地质实验测试中心代测微量元素。

(1994-04-04收稿)

(上接第16页)

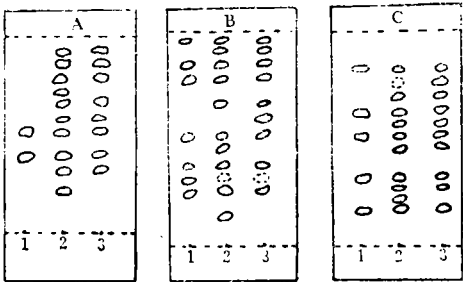


图 样品展析图

A-1厚朴酚 和厚朴酚 B-1白蔻 C-1丁香
2-平安丸 3-平安胶囊

表 丸剂和胶囊剂挥发油提取结果

剂 型	取药量	含油量(ml)	提油时间
平安丸	6g×5丸	0.25	3h
平安胶囊	0.35g×20粒	0.25	45min

4.3 挥发油比较实验表明, 同等服用量 的成药, 胶囊与丸剂挥发油含量等同, 但胶囊比丸剂的挥发油溶解速度快, 所以平安胶囊比平安丸起效迅速。

参 考 文 献

- 1 陈可骥, 等. 慈禧光绪医方选议. 北京: 中华书局. 1981. 141
- 2 中药药剂学. 上海: 上海科技出版社, 1988. 227
- 3 《中华人民共和国药典》. 1990. 1、131、214、342
- 4 王浴生. 中药药理与应用. 北京: 人民卫生出版社, 1983. 93、169、505、707
- 5 刘书堂, 等. 中草药, 1991, 22(9): 400
- 6 陈可骥, 等. 慈禧光绪医方选议. 北京: 中华书局, 1981.141
- 7 《中华人民共和国药典》. 1990. 220、121

(1994-08-13收稿)

1995年《中草药》杂志, 凡在邮局漏订者, 请向本刊编辑部补订。月刊, 每期定价3.80元, 全年45.60元。 地址: 天津市鞍山山西道308号《中草药》杂志编辑部 邮编: 300193 电话: 7381320转72

over, TN can dramatically increase the amount of total serum complement and significantly decrease the serum antibody products (IgG) of rats and mice. The phagocytosis of peritoneal exudate macrophages in mice present double effects in vitro. TN can promote the phagocytosis of macrophages at the small dosage, but at larger dosage, it showed inhibition.

The results mentioned above showed that triptophenolide may be one of the main effective component of *T. wilfordii* for treating auto-immune diseases.

(Original article on page 24)

Studies on the Effect of Forcing Culture on the Growth of Thunberg Fritillary (*Fritillaria thunbergii*) Introduced from South China to the Northern Region

Li zhiliang, Cao Juchang, Zhang Daming

Owing to climate influence, mean daily temperature in north China differs greatly from that of the southern regions during the same season. The introduction of *Fritillaria thunbergii* to Beijing for cultivation was hampered by delayed emergence of seedling and a shortened period for their growth, resulting in degeneration with the underground bulb becoming smaller year after year. With forcing culture as described in this paper, the emergence of seedling came earlier and growth period prolonged. The blossom and fruit became normal. By combining the method with formalin treated seed, diseases and pest index of the bulb were reduced distinctly and the yield increased with increased proportion of larger bulb year after year.

(Original article on page 31)

Studies on the Traditional Chinese Medicine Shouwu II. Botanical Origins and Applied Drugs

Li Jun, Xu Guojun, Xu Luoshan, et al

A survey on drug resources and identification of the commercial drugs showed that Heshouwuwu was derived from *Polygonum multiflorum* and the roots of another two species of the same family were misused as Heshouwuwu. The roots of 6 species of *Cynanchum* genus, *Asclepiadaceae* were used as Baishouwuwu in different regions. The index of botanical identification was listed. Botanical origins, distribution, production and sale of "Shouwuwu" were investigated.

(Original article on page 33)

An Appraisal of the Traditional Chinese Medicine Amber and Its Counterfeit

Wang Jiguang

Distinction between the traditional Chinese medicine amber and its counterfeit was studied by polarizing microscope and electron microscope, and trace elements analysed by plasma spectroscopy. Results showed that the counterfeit of amber is opal, which contains the same thirty-five kinds of trace elements as coal amber. The total amount of Ca, Mg, Al, and Fe contained in opal is 10 to 70 times more than that contained in coal amber, which can provide a basis for the appraisal of coal amber and opal.

(Original article on page 36)