

# 马宝生药分析鉴定

南京中医学院(210029)

吴德康\* 吴启南 陈建伟 王永珍

南京市玄武区中医院

龚宜江

**摘要** 对马宝进行了性状观察、显微观察、X射线物相分析、热分析、元素分析及溶解试验。结果表明,马宝主含磷酸铵镁[ $Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6H_2O$ ]及少量镁磷石。

**关键词** 马宝 中药鉴定 磷酸铵镁

马宝是名贵中药之一,中医认为性凉,味甘、咸、微苦。具有镇惊,化痰,清热解毒之功。临床主治癫痫症有特效。马宝来源于脊索动物门哺乳纲马科动物马 *Equus caaballus orientalis* Noack 胃肠中的结石。由于畜牧业的发展,病马越来越少,所以马宝的货源十分紧张,市场上经常见到伪品马宝。鉴于这种现状,笔者首先对其真马宝进行了生药分析。目的是为了解决2个方面问题:一是便于今后寻找和开发代用品,二是便于今后鉴别马宝真伪。

## 1 实验部分

1.1 性状观察:完整马宝呈圆球形、卵圆形等。大小不等,一般直径2~12cm。重250~2500g,但也有小如豆粒者。表面粉白色,灰白色或蛋青色,有光泽,光滑或凸凹不平。质坚重如石。锯开面灰白色,有同心层纹,习称“涡纹”,有的可见灰黑色细密纹理,中心常见有金属或树枝等异物,剖开后气臭,味淡而微咸(图1)。

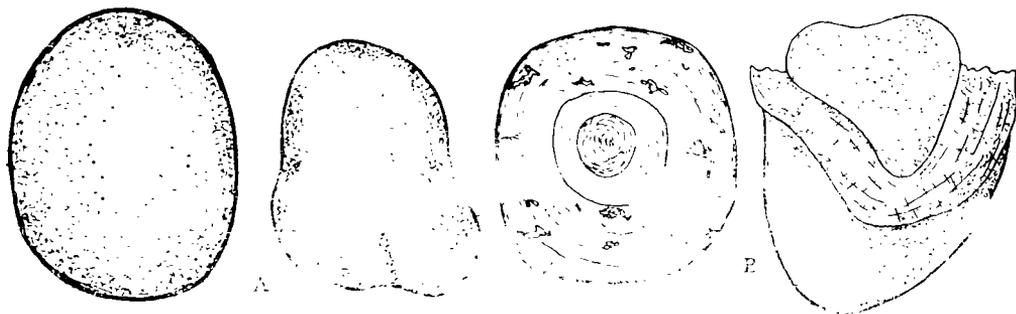


图1 马宝药材

A-外形 B-剖面

## 1.2 显微观察

1.2.1 普通光学显微镜下观察:马宝磨片中同心层状构造清楚,并散有不规则形的溶蚀图案。各层次间宽窄不一,色泽不同,中心具有明显的核状异物(图2)。

1.2.2 偏光显微镜下观察:磨片中同心层状构造依然清晰可见,其间一种晶粒作放射状排列,往往穿越同心层间的界面。该晶体多呈长板状,无色透明。有两组完全解理,负突起。干涉色低,呈一级灰白色,平行消光。其含量约90%以上,是马宝的主要成分,经确证为磷酸铵镁( $Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6H_2O$ ,即矿物中的鸟粪石。此外,尚含磷镁石,为四方形或菱形的颗粒,干涉色呈二级红黄色。多数充填于鸟粪石晶体的空隙中。除以上物质外,尚伴有含量不等的未消化饲料。

\*Address: Wu Dekang, Nanjing College of Traditional Chinese Medicine, Nanjing

1.3 X射线物相分析:将马宝生药进行了X射线分析,所得衍射数据与ASTM衍射数据卡片进行对比。结果表明马宝的主要物质成分确为 $Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6H_2O$ 。实验数据和标准数据见表2。

1.4 元素分析:样品粉碎过100目筛,加硝酸、高氯酸,在电热板上消化。用1:1HCl提取,定容。采用美国Jarrell Ash公司Atomcomp 110063通道真空型直读等离子发射光谱仪配PDP11/23计算机进行测定。结果见表1。元素分析结果表明,马宝主含Mg、P元素,说明与马宝的主成分磷酸铵镁较一致。此外Ca、Cr、Fe、

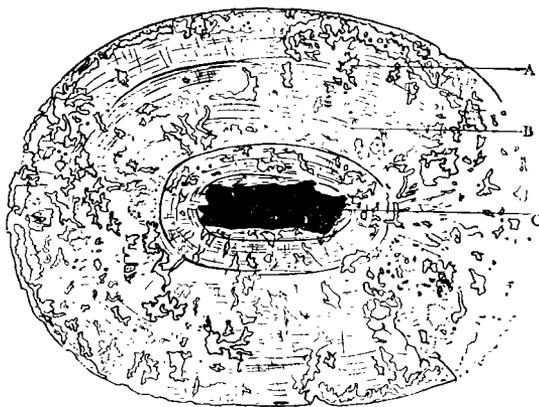


图2 马宝磨片图

A·腐蚀图案 B·层纹 C·异物物

表1 马宝元素分析结果 (单位: mg/kg)

Al	Ba	Be	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg
11.04	12.3	0.13	10680	1.72	176	17.4	7128	8192	73360

续表1

Mn	Na	Ni	P	Pb	Sr	Ti	V	Zn	Bi	As	In
459	237	62.6	96240	4.26	13.2	29.7	3.64	75.8	0.18	3.15	3.24

K、Mn、Ti、Zn等元素含量亦较高。

1.5 热分析:将马宝的碎屑在双目镜下进行挑选,除去所含的未消化饲料,然后研末,供失重测定。结果见表3。挥发性成分的失去主要发生在120~350℃的范围内,实验过程中发现,在加热以至切割标本时发出有 $NH_3$ 的恶臭,足以证明除水的脱失外,尚有 $NH_3$ 的逸失。最终的失重百分率达53%。与 $Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6H_2O$ 理想分子式中水和 $NH_3$ 的重量百分比之计算值54.65%很接近,这也进一步佐证了上述的结论。

1.6 溶解试验:为了探索马宝在不同酸碱度条件下的溶解情况,以推测其马宝形成的环境,进行了简单的溶解试验。结果见表4。结果表明:a)马宝可溶于酸而不溶于碱,且酸度愈高,溶解度亦愈大。表明马宝不可能在pH值偏低的条件下形成。动物体内的胃液呈酸性而肠液则呈碱性。因此马宝只能生成于肠内而不可能生成于胃中。所以,目前有关书籍记载马宝存在于胃肠中的结论有待商讨。当样品置于 $NH_4OH$ 中时,不仅不溶反而增重,在其表面上出现了一层极薄的白色被膜,这证明碱性介质有利于马宝成长的论点。值得注意的是,弱碱性条件下的增重大于强碱性条件的增重。b)经过HCl处理过的滤液,当加入 $NH_4OH$ 使之碱化后,溶液中立即有大量白色絮状的胶状物形成,置放2h,肉眼可见在靠近溶液上部的容器壁上有白色针状或羽毛状的骸晶出现,将此骸晶移置于偏光显微镜下观察,其光学性质与鸟粪石完全相同。这些现象进一步肯定了马宝的形成,在一开始时是以胶体沉淀的方式发生的,而后才脱水成晶体。实验表明,当溶液pH值为7、8、9时,均能产生胶状沉淀物并发生结晶,

表2 马宝的X射线粉晶衍射数据

马宝实验数据 • Mg(NH <sub>4</sub> )PO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O的数据**				
NO	d(nm)	I/I <sub>1</sub>	d(Å)	I/I <sub>1</sub>
1	0.885	5	0.890	4
2	0.598	40	0.600	28
3	0.557	50	0.560	32
4	0.469	3	0.470	8
5	0.425	100	0.428	100
6	0.345	7	0.350	8
7	0.325	10	0.330	20
8	0.301	10	0.303	8
9	0.290	30	0.293	50
10	0.277	20	0.281	24
11	0.266	50	0.269	50
12	0.251	3	0.251	4
13	0.240	1	0.240	4
14	0.235	5	0.236	8
15	0.225	2	0.227	4
16	0.217	2	0.218	4
17	0.210	2	0.213	4
18	0.205	6	0.207	8
19	0.200	6	0.202	4
20	0.195	6	0.197	12
21	0.187	1	0.188	4
22	0.180	8	0.181	12
23	0.174	10	0.174	12

\*Cu靶 Ni滤光 \*\* ASTM t射线衍射数据  
卡片 5-0316 Mo靶 ZrO<sub>2</sub>滤光

表3 马宝加热过程中的失重数据

温度(°C)	失重(mg)	静重百分率(%)
室温	0	0
50	1.3	0.2
100	3.3	0.5
150	24.0	3.5
200	141.2	20.7
250	290.0	42.5
300	320.5	47.0
350	335.8	49.2
400	342.5	50.2
450	346.0	50.7
500	349.3	51.2
550	351.7	51.5
600	353.5	51.8
650	355.0	52.0
700	357.5	52.4
750	360.6	52.7
800	362.5	53.0

注:标本原重682.5mg

表4 马宝的溶解试验

溶 剂	(ml)	样品原重	放置1周后	重量变化百
(mol/L)		量(g)	重量(g)	分率(%)
1 HCl	25	6.3584	5.7290	-9.5
0.1 HCl	25	5.7630	5.7131	-0.9
0.1 NH <sub>4</sub> OH	25	6.1012	6.1538	+0.9
1 NH <sub>4</sub> OH	25	6.1323	6.1646	+0.5

但以pH值等于8时,沉淀物既多且快,晶化也较容易。

2 讨论

2.1 通过分析鉴定,确证马宝主含磷酸铵镁,其次为镁磷石。除此外,尚可含为量不均的未消化饲料或其它杂质,以往文献资料认为其主成分是碳酸钙、磷酸钙。笔者认为不妥。

2.2 马宝的成长是成层加大的,以胶体沉淀再经脱水晶化的方式形成。在开始阶段,它是围绕一个外来异物作为核心形成的,在其后的成长过程中,因肠道的蠕动作用,乃形成球形根据pH值的分析,马宝的形成必须位于小肠的后半部以下,特大的马宝则必然会贮留于大结肠的胃状膨大部。由于肠内蠕动以及伴有粪便的排泄,因此可以认为马宝后来的贮存位置不一定就是最初形成所在的位置,贮存位置只能偏后,很少有可能超前。至于以前各种中药书籍记载马宝的来源时,均认为存在于胃肠部,笔者认为这种说法欠妥。

(1994-03-22收稿)

作者更正:1995年第9期476页刊登的“土壅大白蚁菌圃的药理作用”一文作者应为:

广西中医学院中草药研究室(南宁530001) 贝伟剑 陈起树  
广西民族医药研究所(南宁530006) 黄瑞松 郑捷 刘智生

# Preliminary Studies on Transforming Wild Tibetan Hellebore (*Helleborus thibetanus*) into Cultivated Variety

Yang Yongjian, Qi Yinde

Ecological characteristics and biological specific feature of *Helleborus thibetanus* Franch. were briefly described and cultivation technique to transform the wild plant into its cultivated variety was studied to provide a basis for the protection and exploitation of the wild resource of *H. thibetanus*.

(Original article on page 596)

## The Propagation of Fiveleaf Gynostemma (*Gynostemma pentaphyllum*) by Leaf Cutting in Autumn

Huang Tianfang

In autumn *Gynostemma pentaphyllum* propagated by leaf cutting can root quickly and have a high survival rate. Covered with plastic film, they can live through the winter, and then grow quickly and sturdily when the weather getting warmer in the early spring of the following year. At the end of April, the first crop of *G. pentaphyllum* can be harvested and supply sufficient materials for cutting in large area in May. The results showed that the annual output of stems-leaves of *G. pentaphyllum* propagated by leaf cutting is 2.99 times as much as that by stem cutting in the same year.

(Original article on page 598)

## Analysis and Identification of Bezoar of Horse (*Equus caballus orientalis*)

Wu Dekang, Gong Yijiang et al

Various properties of the raw drug Horse Bezoar were studied by microscopic observation, X-ray phase analysis, thermal analysis, elementary analysis and solubility test. Results showed that Horse Bezoar mainly contains magnesium ammonium phosphate as well as some magnesium-phosphorus stones.

(Original article on page 600)

(上接第569页)

3.98(C<sub>2</sub>" ), 69.82(C<sub>4</sub>" ), 60.87(C<sub>6</sub>" )。按Harborne纸色谱方法与标准品对照检查有葡萄糖。Ⅱ确定为5, 7, 3', 4'-四羟基黄酮醇-3-O-β-D-葡萄糖甙, 即陆地棉甙。

化合物Ⅳ: 黄色粉状结晶, mp<sub>219~222</sub>°C(EtOH), 分子式C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>12</sub>。HCl-Mg反应阳性。FAB-MS m/z: 465(M+H)<sup>+</sup>, 487(M+Na)<sup>+</sup>。以上数据及<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>CNMR谱与文献<sup>[9,10]</sup>报道的金丝桃甙完全一致。

致谢: 山东省药品检验所何心亮主任药师代为进行品种鉴定。

### 参 考 文 献

- 1 中国药典(九0年版一部).北京:人民卫生出版社, 1990,191
- 2 江苏新医学院.中药大辞典.上海:上海人民出版社,1975,2893
- 3 丁 济,等.中草药,1981,12(1):10
- 4 李伯延.中草药,1986,17(6):10
- 5 张宝琛,等.黄酮类化合物结构鉴定技术.北京:科学出版社,1990,59
- 6 王宪楷主编.天然药物化学,北京:人民卫生出版社,1988,219
- 7 王宪楷主编.天然药物化学.北京:人民卫生出版社,1988,218
- 8 Matheja D K, et al. Phytochem, 1984, 23:2090
- 9 中科院上海药物研究所植化室编译.黄酮化合物手册.北京:科学出版社,1981,646,481
- 10 龚运淮著.天然有机化合物的<sup>13</sup>C核磁共振化学位移.昆明:云南科技出版社,1986,183

(1994-03-15收稿)