

阿胶真伪品的 X 射线荧光光谱的鉴别研究

王文静, 关颖*, 朱艳英

燕山大学理学院, 河北 秦皇岛 066004

摘要 建立了快速鉴别阿胶真伪的新方法。收集 6 个不同产地的阿胶样品, 采用 X 射线荧光光谱法 (XRF) 测定了各样品元素种类、含量并作出了元素特征谱, 与阿胶对照品的元素特征谱作对比分析。结果表明: 6 个样品中共有的主要元素为 Ca, Na, Cl, K, Fe, Zn, Al 和 Mg 等, 但其中 Cl, Ca, Na 和 K 元素的含量却与对照品有着显著的差异, 且部分特有微量元素只存在于个别样品中。依据这些不同点可以准确地对阿胶的真伪及伪劣品中有害元素的引入来源作出识别和判断。基于 XRF 法所作的元素特征谱可简捷快速、直观有效的鉴别阿胶真伪, 有望应用于其他中药的鉴定。

关键词 X 射线荧光分析; 阿胶; 元素; 真伪鉴别

中图分类号: O657.3, R917 文献标识码: A

文章编号: 1000-0593(2007)09-1866-03

引言

阿胶即驴皮胶, 性平味甘; 归肺、肝、肾经; 有补血止血、滋阴润肺之效。阿胶是常用的名贵中药, 《神农本草经》中将其列为“上品”。由于阿胶功效独特, 供不应求, 各地均出现其他动物皮熬制的代用品, 如猪皮阿胶(新阿胶)、牛皮阿胶(黄明胶)等, 可用于一般补血、止血、滋阴等, 但疗效难与驴皮胶相比。而采用碎皮革、杂皮、碎骨等掺杂皮熬制的假阿胶, 经高温熔化, 蛋白质中 DNA 都遭到严重破坏, 变为胶原蛋白的降解物, 用肉眼难以鉴别, 常规的鉴别方法也难以区分, 临床使用后不仅达不到治疗效果, 反而会出现中毒现象^[1]。因此, 阿胶真伪的鉴定具有十分重要的价值。目前中药的鉴别方法虽然有很多种, 如: 肉眼观察法^[2]、近红外漫反射光谱法^[3]、二维相关红外光谱法^[4]等, 但有的分析方法只能定性分析, 缺少客观严谨的量化指标。依据 XRF 测定的数据所建立的元素特征谱对阿胶真伪进行快速鉴别, 作者还未见文献报道。随着实验研究的深入和大量分析手段的提高, 人们逐渐认识到中药中微量元素是重要的有效化学成分之一^[5-10]。而正是这些元素的种类及含量的不同导致了药效的不同。因此, 中药元素的测定和鉴别非常重要。本文为阿胶及可制成粉末的其他中药的鉴别建立了新方法。该法无需复杂繁琐的操作, 具有简捷、快速、直观、可靠的特点。

1 样品与仪器

样品 1: 中国药品生物制品检定所制备的阿胶对照品(批号: 121274200301); 样品 2: 市售东阿阿胶甲; 样品 3: 市售东阿阿胶乙; 样品 4: 产地河北; 样品 5: 产地河南; 样品 6: 未知产地。将各块状阿胶样品研磨成细粉状后制样备用。选用瑞士 ADVANTXPX 381 型 X 射线荧光光谱仪测定各样品所含的元素种类及含量。元素测定范围 B~U。

2 结果与讨论

根据 XRF 法测定的各样品元素数据作出主要元素特征谱, 见图 1。

由图 1 可以看出样品 2, 3, 4 与对照品 1 的元素特征谱基本一致, 只有少数微量元素含量有微小差异; 但样品 5, 6 中 Cr, Cl, Ca, Na 和 K 元素含量与对照品相比有显著差异。如样品 5 和 6 中的 Cr 元素含量是样品 4 的 116.7 和 33.6 倍; Cl 和 Na 元素含量, 样品 5 是对照品的 15.7 和 8.4 倍、样品 6 是对照品的 16.2 和 7.6 倍, 样品 5 和 6 中 K 元素含量是对照品的 7.0 和 4.4 倍。通常制革工艺中最常用的重要鞣剂——铬鞣剂^[11, 12], 腌制皮革工艺所用的盐水^[12], 以及为保持皮革的柔韧、耐水、卫生等性能而使用改性乳酪素和含有过硫酸钾的引发剂^[3]; 依据这些制革常用工艺及原料可以判断样品 5 和 6 中高含量的 Cr, Cl, Na 和 K 元素是由于

收稿日期: 2006-11-12, 修订日期: 2007-03-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(50375138)资助

作者简介: 王文静, 女, 1978 年生, 燕山大学理学院助理实验师 * 通讯联系人 e-mail: guanying1956@163.com

熬制阿胶时掺入制革的碎杂皮所引入的; 而样品 5 和 6 的 Ca 元素含量分别是对照品的 6.4 和 5.2 倍, 这很可能是掺入骨胶所致。另外, 样品 5 和 6 中还含有微量 V, Ti 和 Mn 元素, 这极有可能是在熬制时使用的容器不是制药工艺标准中所规定的 304 不锈钢制备, 导致上述元素溶于阿胶。由上可知样品 5 和 6 是掺入制革的碎杂皮和骨胶的伪品阿胶。而样品 2, 3, 4 中所含的元素种类与对照品较为一致, 含量仅有微小差

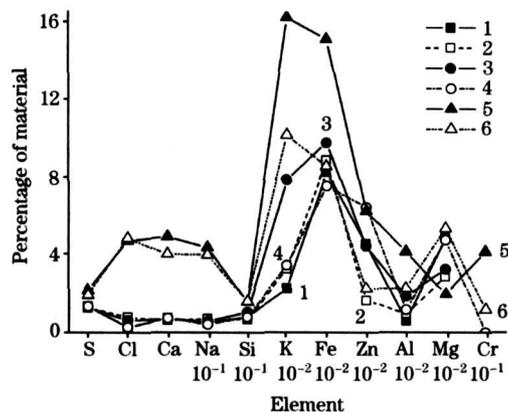


Fig 1 Major elements characteristic graph of six donkeyhide glue samples

异, 这可能因在不同地区加工熬制所用水的矿化度存在差异所致。据此可以鉴定样品 2, 3, 4 是真品阿胶。

可见本文选用的方法鉴别阿胶真伪是切实可行的。如果将阿胶对照品的微量元素种类及含量作出标准元素特征谱, 只需将被鉴别样品元素特征谱与其进行对比分析, 即可得到快速、直观、有效的真伪鉴别。

由于 Cr 在自然界中最常见的价态是三价和六价, 过量三价 Cr 能破坏细胞内的 DNA, 而与之共存的六价 Cr 具有强烈的毒性, 是已确认的致癌物之一^[14, 15]。这些正是导致中毒事件的可能因素。如果患者长期误服伪品阿胶势必对患者身体产生料想不到的损害。

3 结 论

本文采用 X 射线荧光光谱法测定被鉴别样品的元素种类和含量并作出元素特征谱, 与对照品的元素特征谱作对比分析, 可快速鉴别阿胶的真伪。与其他鉴别阿胶的方法相比, 具有简捷快速、准确客观等优点, 克服了其他方法易受主观因素的影响或过于复杂等缺点, 也可以对一切能制成粉末样品的其他中药进行分析鉴定, 具有广阔的应用价值和前景。

参 考 文 献

- [1] ZHOU Hui(周 晖). Hunan Journal of Traditional Chinese Medicine(湖南中医杂志), 2001, 17(1): 53.
- [2] HUANG Ru-qin, LI Chun-yu(黄瑞芹, 李春瑜). Lishizhen Medicine and Medica Research(时珍国医国药), 2004, 15(5): 284.
- [3] QU Hai-bin, YANG Hai-lei, CHENG Yi-yu(瞿海斌, 杨海雷, 程翼宇). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(1): 60.
- [4] XU Chang-hua, ZHOU Qun, SUN Si-qin, et al(许长华, 周 群, 孙素琴, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2005, 33(2): 221.
- [5] CAO Zhi-quan(曹治权). Acta Universitatis Traditionis Medicinalis Sinensis Pharmacologiaeque Shanghai(上海中医药大学学报), 2000, 14(2): 55.
- [6] FU Zhi-hong, XIE Ming-yong, ZHANG Zhi-ming, et al(付志红, 谢明勇, 张志明, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(9): 1728.
- [7] LIU Yan-ming, WANG Hui, HAN Jin-tu, et al(刘彦明, 王 辉, 韩金土, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(9): 1728.
- [8] CAO Zhi-quan, SUN Zu-min, SUN Ai-zhen(曹治权, 孙作民, 孙爱贞). The Elements and Traditional Chinese Medicine(微量元素与中医药). Beijing: The Traditional Chinese Medicine Publishing House of China(北京: 中国中医药出版社), 1993. 131.
- [9] GUAN Ying, ZHAO Hai-ying, DING Xi-feng, et al(关 颖, 赵海英, 丁喜峰, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(5): 1029.
- [10] CHENG Cur-gui, LI Dar-ting, LIU Xing-hai, et al(程存归, 李丹婷, 刘幸海, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(1): 156.
- [11] FENG Yi-chuan, ZHAO Qing, LU Xiao-hua, et al(冯豫川, 赵 青, 鲁晓华, 等). Journal of Southwest Nationalities College(西南民族学院学报), 2001, 27(1): 64.
- [12] SHI Yan, WU Xiao-bing, YAN Peng, et al(史 燕, 吴孝兵, 晏 鹏, 等). Acta Zoologica Sinica(动物学报), 2004, 50(2): 297.
- [13] LI Guan-ping(李广平). Beijing: Beijing Leather International Leather Information(北京: 北京皮革中外皮革信息版), 2006, (5): 99.
- [14] XU Yan-zhong, QIN Xin-na, LIU Xiang-hong, et al(徐衍忠, 秦绪娜, 刘祥红, 等). Environmental Science and Technology(环境科学与技术), 2002, 25(12): 8.
- [15] HUANG Wei-yao, DENG Qin, SHEN Gen-xin, et al(黄文耀, 邓 琴, 沈更新, 等). Journal of Public Health and Preventive Medicine(公共卫生与预防医学), 2006, 17(3): 66.

Novel Identification of Donkeyhide Glue by X-Ray Fluorescence Analysis

WANG Weir jing, GUAN Ying* , ZHU Yar ying

College of Science, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China

Abstract A new fast identification method for a Chinese patent medicine donkeyhide glue was established. Six samples from different producing areas were collected and determined by X-ray fluorescence analysis(XRF). Elements characteristic graphs were plotted and compared with those from the comparison sample. Many elements such as Ca, Na, Cl, K, Fe, Zn, Al, Mg, etc are contained in the six samples, but the contents of elements Cl, Ca, Na and K are obviously different. Some other microelements occur only in one or two samples. According to the above differentia the counterfeits of donkeyhide glue can be distinguished successfully by XRF. XRF is accurate, robust and objective, and could be applied in the discrimination of other traditional Chinese medicines.

Keywords X-ray fluorescence analysis; Donkeyhide glue; Element; Discrimination analysis

(Received Nov. 12, 2006; accepted Mar. 18, 2007)

* Corresponding author