

名贵

上海科学技术出版社
唐长馥 张汉明 著

中藥

材真偽鉴别



名贵中药材真伪鉴别

唐长馥 张汉明 著

上海科学技术出版社

(沪)新登字108号

责任编辑 应小雄

名贵中药材真伪鉴别

唐长瘦 蔡汉民 著

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路450号)

新华书店上海发行所发行 江苏扬中印刷厂印刷

开本787×1092 1/32 印张7 插页6 字数153,000

1992年7月第1版 1992年7月第1次印刷

印数 1—9,000

ISBN 7-5323-2662-4/R·803

定价: 3.60元

内 容 提 要

本书介绍了人参、天麻、珍珠、冬虫夏草、牛黄等18种名贵中药材真伪鉴别方法。每种药材包括真伪品简介、动植物形态、成分、性状鉴别、理化鉴别、显微鉴别、X射线衍射分析鉴别等内容，将传统鉴别方法与现代分析鉴别手段相结合，提供了大量照片、图谱、数据，并作了一些新的阐述。本书重点介绍了X射线衍射分析这一近代物化分析手段在名贵中药材分析鉴别中的应用。

本书可供名贵中药材生产、收购、流通、商检部门参考，同时不失为医药院校师生以及有关科研人员的有益读物。

许 序

中医中药学为我国珍贵的文化遗产之一，我国人民在中药的采集、栽培、炮制和应用方面已有悠久的历史，拥有大量的文献资料及临床应用经验。许多名贵中药材更具有特殊医疗功效，为举世所公认。由于它们产量稀少，价值昂贵，以致时有一些伪劣产品混入市场，不但破坏了正常经济秩序，而且对消费者造成无可挽回的危害，因此如何正确区分这些药材的真伪，以达到去伪存真的目的，是科技工作者的一项重要使命。

上海市建筑科学研究所唐长馥同志从事 X 射线衍射分析研究工作多年，积累了丰富的经验。近年来她与第二军医大学张汉明等应用 X 射线衍射及其他近代物理方法，对多种中药材的组织、结构进行了系统研究，得到了这些药材的衍射图谱、显微照片、差热曲线等信息，为鉴别真伪中药材奠定了坚实的基础。

X 射线衍射是对各种天然及人工合成材料进行物相的定性和定量分析最主要的方法之一。用 X 射线衍射法分析中药材，不仅不会破坏它们的组织、结构，不会改变它们的理化性质和产生不良作用；而且可以对药材样品直接分析，毋需事先提取、加工。本方法设备易得、手续简便、结果可靠，有良好的应用前景。

唐长馥、张汉明同志的新作《名贵中药材真伪鉴别》一书



强调用现代分析手段,配合传统经验,实施鉴别,尤以应用 X 射线衍射方法为其重点,由此确定中药材的有关结晶相结构,取得真伪药材的对照图谱,达到对名贵中药材真品、伪品、掺伪品的分析鉴别目的。本书是从事中药材(尤其是名贵中药材)的采收、加工、销售、应用以及科学研究工作者非常有益的参考资料。

许顺生

1991年2月于上海

苏 序

中药是祖国医学的重要组成部分，为中华民族的繁衍昌盛，作出了并将继续作着重要贡献。但中药材品种繁多，来源复杂，更由于种种原因，真伪难辨与优劣参差的现象屡见不鲜；不但直接影响预防与治疗的成效，而且密切关系到人民的健康与生命安全。为了保证用药的安全、合理、有效，在中药材的生产、保管、供应以及临床应用过程中均必须经过严格的检验，应用各种有效手段包括感官经验鉴别、显微鉴别、理化鉴别、生物学鉴别等。近年更引用各种新技术方法，如气相色谱、高效液相色谱、紫外分光光度法、红外分光光度法、双波长薄层扫描法、扫描电镜观察等于中药的鉴别、分析，以鉴识真伪、评价优劣。

第二军医大学药学院生药学教研室张汉明、乔传卓同志等从事生药学教学和科研工作数十年，对中药材的品种鉴别和质量评价的研究积累了丰富的经验。近年与上海市建筑科学研究所唐长馥同志合作，应用X射线衍射方法对部分中药材和成药进行了鉴别研究，并取得了理想的效果。X射线衍射法不影响中药材的组织构造，不会改变中药材的理化性质而产生不良作用；并可直接对中药材样品进行分析；本法手续简便，结果可靠，实为中药材鉴别工作的一种新的有效方法。

唐长馥、张汉明等同志为介绍中药材的现代分析手段，编写了《名贵中药材真伪鉴别》一书。配合其他鉴别方法，着重

介绍 X 射线衍射法，描述 18 种名贵中药材的有关结晶相结构，取得真伪品的图谱，为名贵中药材的检验工作提供了新的参考资料。

本书可供中药材的生产、检验、教学、科研工作者参考。

苏中武

1991 年 4 月

前 言

中医药对许多疑难杂症的独特功效以及名贵中药材的治疗、滋补作用,在世界上历来享有很高的声誉。近年来,由于人类对西药毒副作用的忌讳、对自身保健的日渐注重,中医药更是备受青睐,以致全世界普遍流行“中医热”,名贵中药材的需求量也随之大大增加。

名贵中药材罕见稀缺、价格昂贵,自古以来就不乏伪品,现在伪制、假冒、掺伪的手段繁多,真伪更加难辨。服用伪品,轻则延误病情,重则中毒身亡。因而,用现代科学手段鉴别药材真伪已是维护中医药国际声誉的刻不容缓的任务。

X 衍射分析是国际公认的物化分析的重要手段,广泛应用于各个领域及西医药界,并发挥了极其有益的作用。用 X 衍射分析鉴别名贵中药材是一项崭新的工作,作者根据数年来的研究成果写成此书,供大家参考。

本书侧重药材的真伪鉴别,收录了人参、天麻、珍珠、冬虫夏草、琥珀、牛黄、马宝、狗宝、猴枣、鳖甲、龟板、阿胶、麝香、血竭、蟾酥、沉香、西红花、灵芝等18种名贵中药材的传统鉴别方法,并与 X 衍射、扫描电镜、差热、红外等分析鉴别有机地结合起来。每种药材包括真伪品简介、动植物形态、采收加工、成分、性状鉴别、显微鉴别、理化鉴别、X 衍射分析鉴别。本书重点为 X 衍射分析鉴别。总论中,作者简要介绍了 X 衍射在中药分析鉴别中应用的基础知识及与多学科手段的配合。

本书的研究工作选题得到国家自然科学基金委员会唐敖庆、张志尧,上海市科委魏瑚、陈克涌、朱金龙,上海市科协薛福田等同志的真切关怀和大力支持,得到中国科学院药学专业学部委员嵇汝运研究员、北京大学徐光宪教授、复旦大学马礼敦教授、第二军医大学李承祜教授、苏中武教授的热情推荐。研究过程中得到嵇汝运、许顺生、苏中武、韩建成、李颖、裴德恺、谷章召等专家的具体指导和帮助,还得到上海中医学院冯怡、吴赵云、奚必信、谢树华等同志的密切配合。许顺生研究员、苏中武教授还特为本书作序。在此,一并表示最诚挚的谢意。

第二军医大学药学院生药专业副教授乔传卓在实验设计、真伪品采集及生药鉴定等方面做了大量工作。参加有关研究工作的还有上海市建筑科学研究所孔结构分析室冯洁熙、扫描电镜分析室黄国亮、X 衍射分析室夏忠伟、热分析室王泰华等以及上海市药材公司张元珍、黄哲夫、江立钧等。

本书的有关工作得到国家自然科学基金委员会、上海市自然科学基金委员会、上海建华经济技术发展公司资助。

愿将此书奉献给全人类共同的医药学宝库——中国医药学。

作 者

1991年3月于上海

目 录

总 论

1. 名贵中药材真伪鉴别的意义	1
2. 一种新的药材分析鉴别方法——X射线衍射法	3
2.1 X衍射分析在中药材分析鉴别中的地位	3
2.2 X衍射物相分析基本原理	4
2.3 X衍射分析的主要信息	6
2.4 X衍射分析的优越性	8
3. 名贵中药材X衍射分析鉴别基础	9
3.1 卫生安全性	9
3.2 衍射效应的稳定性	14
3.3 实验方法	16
3.4 有关结晶相	21
4. X衍射与多学科手段的配合	38
4.1 性状鉴别	39
4.2 显微鉴别	40
4.3 理化鉴别	45
4.4 植物化学分析研究	52

各 论

1. 人参	55
2. 天麻	74
3. 珍珠	89
4. 冬虫夏草	104

5. 琥珀.....	114
6. 牛黄.....	120
7. 马宝.....	137
8. 狗宝.....	140
9. 猴枣.....	142
10. 鳖甲.....	146
11. 龟板.....	148
12. 阿胶.....	152
13. 麝香.....	157
14. 血竭.....	163
15. 蟾酥.....	168
16. 沉香.....	173
17. 西红花.....	179
18. 灵芝.....	185
附录1 主要参考文献.....	193
附录2 X射线衍射图谱.....	194
附录3 扫描电子显微镜照片.....	213

总 论

1. 名贵中药材真伪鉴别的意义

随着现代科学的发展，人们对西医药的研究越来越深入，其毒副作用也就越来越引起关注，各国的传统医学重新受到青睐。由于中医理论的独特，中药历史的悠久，再加之中医药对许多疑难杂症的神奇功效，中药的毒副作用小等等，中医药自然溶进了世界医药学宝库，当今全球性的“中医热”也是人类医药史发展的必然。

1987年，在上海举行了首届中医药国际学术会议，出席会议的有200多人是外国学者，选入论文集的有40多篇出于外国作者之手。而且，在此之前，国外已多次召开过中医药国际会议，对中医药的研究早已跨越了我们的国界。在日本、加拿大、南朝鲜、新加坡、美国等地，对中医药的研究和应用都有相当的深度和广度。尤其在日本，由于一系列优惠政策，使其汉方医学近年来取得长足进展，已显示出与中医药竞争的明显势头。祖国医学面临着严峻的挑战。

我国幅员辽阔，天然药源丰富，品种多样，药材地道，这是我国研究和发中中医药的得天独厚的条件。其中，名贵中药材在治疗和滋补方面都有明显的作用，无论单独使用或用于配方、制剂、成药中都极为重要。几千年来，名贵中药材在国际上久负盛名，畅销不衰。随着人们生活水平的提高，国内外市场对名贵中药的需求量都不断增大，名贵中药材在我国中

药出口创汇中所占比例也日渐提高。但国际市场对药品都有很高的质量要求。如美国食品和药物管理局(FDA)对进口药物都要求提供一整套数据。日本、南朝鲜等利用现代化测试手段提供药品有效成分含量,成功地打入国际市场。

名贵中药材大部分为我国的动、植、矿物天然资源,少数靠国外进口。由于我国土地辽阔,地跨寒、温、热三带,地形土质错综复杂,气候条件千变万化,因而药材资源品种繁多,真伪难辨。加之名贵中药材往往出产地域狭窄,罕见稀缺,满足不了市场需求,因而自古以来就不乏伪品和掺伪品。少数必须从国外进口的名贵中药材,也时有伪品或掺伪品混迹。

伪品或掺伪品不但没有名贵中药材的滋补、治疗功能,有的还危害生命安全。如人参属补气药,功能大补元气,强心固脱,安神生津。商品中发现有用商陆伪充入药的。商陆属逐水药,有毒,其功效与人参截然不同。老年气虚患者需用人参治疗而误用商陆时,则极为有害。又如用铅化合物作伪品珍珠的珠光层,用水银、羊粪掺入麝香,对病人的健康都极为有害。贵重药材以假乱真或掺入伪品,还可能使消费者蒙受严重的经济损失。如我国曾进口的一批牛黄实为浓糖液浸渍而重量大增的掺糖牛黄,于是,价值超过黄金的贵重药材被极廉价的物品伪充;上海从国外进口的价值3万美元的“救心丹”,却为掺有淀粉、纤维素、珍珠层粉的假货,等等。

严峻的事实告诫人们,为了维护中医药的国际声誉,坚持中医药的科学性、先进性、实践性原则,必须开展用现代化测试分析技术和多学科手段研究中医药的工作,并进行不同层次的技术交流,使更多的人了解和掌握名贵中药材分析鉴别的知识,从而在假药充斥、水货泛滥的情况下把好药材收购、流通和进出口的关。

药材的真伪、优劣，都是药材质量的重要方面。但是，以假乱真较之以次充优更为恶劣，所造成的危害也更大。因而，要想重振中医药雄风，保持中药材的优势，必须在继承祖国医学遗产和传统鉴别经验的基础上，大力开展用各种现代化手段研究中药材的工作，尤其是名贵中药材的分析鉴别工作，必须使其真伪鉴别的依据更科学可靠，鉴定结果更客观可信。同时，通过这些分析鉴别研究，进一步弄清名贵中药材的药理作用，了解其加工炮制方法的合理性，寻找、拓宽药源的可能性以及研制新药的途径。

2. 一种新的药材分析鉴别方法——X射线衍射法

X衍射分析法，在许多领域都有广泛的应用。但对中医药界，X射线衍射法还是比较陌生的。用X衍射鉴别名贵中药材的报道，国内外尚属少见。本书力求把这一方面的工作择其精华，介绍给大家。

2.1 X衍射分析在中药材分析鉴别中的地位

中药材的分析鉴别，从宏观到微观，有以下几个层次：

- (1) 看、摸、闻、尝：药材的性状鉴别、动植矿物定名等。
- (2) 初检：测定杂质、水分、灰分、主要成分、浸出物含量等。
- (3) 显微鉴别：动植物细胞、组织、矿物的显微结构，分泌物、后含物、各种衍生物的显微形貌，各种物质在药材中的堆砌情况。
- (4) X衍射分析：药材的物相组成，各物相的晶体结构，各种结构基元(分子、链段、原子团、原子或离子)在空间的分布。
- (5) 化学分析：药材的化学组成及其分子结构、官能团、

活性基、分子内原子的排布。

(6) 元素分析:药材的元素组成、药物分子内元素的种类及含量、药材中微量元素的种类、含量及分布。

其中,X衍射分析是一个不可缺少的层次,它的着眼点和所提供的信息与其他任何手段都不相同。作为一种物理化学微观分析手段,X衍射从晶体结构的角度出发,提供了大量微粒造成的统计结果,架起了宏观与微观之间的桥梁,揭示了性质与结构的关系。同时,X衍射又与其他分析鉴别方法相互印证,相互补充,为药材的真伪优劣鉴别提供更全面的信息。

随着科学技术的发展,X衍射分析方法已渗透到许多不同领域,在中医药研究,中药材分析鉴别方面,也必将有其广阔的天地。

2.2 X衍射物相分析基本原理

早在1885年,伦琴就发现了X射线。1912年,劳厄首先发现了晶体的X衍射现象。1919年,哈尔强调粉末衍射图相是物相的特征,以后的20多年,许多研究者都在各自的范围内使用X衍射法鉴定粉末样品。1938年,由Hanawalt、Rinn和Frevel(HRF)收编约1000种不同物相的X衍射数据。1941年,美国材料试验协会(ASTM)出版了X衍射数据卡片。现在流行的粉末衍射卡片已有有机、无机卡片约3万张,并有各种不同的数据索引方法、各种类别的数据集,还成立了粉末衍射标准化联合会(JCPDS)这一国际组织。

X衍射用于药物分析已有几十年的历史。40年代已有药物X衍射分析的专著,70年代,美国药典已把X衍射列为药物分析方法,K.Florry的药物分析数据几乎每个样品都有X衍射数据。由于药物的晶体结构可以直接影响其药理性能,国外医药界对X衍射已相当重视。国内研究、仿制、生产西药

时,也必备合格的 X 衍射图谱。

X 衍射物相分析的基础是布拉格公式 $n\lambda = 2d\sin\theta$ 。即,用特定波长 λ 的 X 射线(如铜靶 X 光管, $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$)照射到晶体上时,当晶体旋转到入射角 2θ 处于某一特定位置,使光程差为 X 射线波长 λ 的整数倍时,则可能使由某一晶面反射的 X 光得到最大加强,从而产生衍射峰。衍射仪记录下各衍射峰对应的 2θ 角,很容易按照布拉格公式计算出该晶面的晶面间距 $d(\text{ \AA})$ 。

物质的 X 衍射图谱,或称粉晶衍射曲线,是由其本身的物相组成所决定的重要信息。根据图谱中衍射峰的位置(2θ)求得晶面间距 $d(\text{ \AA})$,配合相应的衍射峰相对强度(I/I_0),借助各种索引查找已知的粉末衍射标准卡片,核对 d 值和相对强度 I/I_0 ,即可进行物相定性分析。但对于 d 值的符合程度一般要求较严,普通允许偏差 0.02 \AA ;对于相对强度 I/I_0 ,由于受各方面条件影响较大,有时与卡片值会有较大出入,不必过分认真。

显然,X 衍射方法的推广应用,有待于大量资料的积累,这将是全世界有关专家学者共同努力、没有止境的长远任务,决非任何个人所能包揽、所能期及。尤其是有机化合物,现有的数千张有机物衍射标准卡片,与实际超出几十万种的有机物相比,极不相称。因而有机物的物相分析比天然矿物、无机物的物相分析难度大得多。

名贵中药材多数是动植物类,是由各种天然高分子化合物及有机、无机小分子组成的复相体系。由于天然高分子化合物的分子量分布范围极广,在有机体内形成时,链段长短、组成、取向、堆砌方式都可能有些差异,而这些差异都能影响晶体结构,影响衍射数据。一般说来,人们很难像有机无机