

# 显微、紫外光谱方法检测羚羊角与山羊角、羚羊角胶囊的真伪和掺骨塞及钙含量

朱照祥<sup>1</sup>, 茅云霞<sup>2</sup> (1. 浙江省台州市药品检验所, 浙江 台州 318000; 2. 浙江省台州医院, 浙江 台州 317000)

**摘要:**目的 检出羚羊角和山羊角、羚羊角胶囊掺骨塞的真伪及钙含量。方法 采用一般鉴别法, 显微横切面鉴别法, 紫外光谱法鉴别羚羊角和山羊角、羚羊角胶囊的真伪及 EDTA 法检测羚羊角胶囊中钙的含量。结果 显微横切面鉴别和紫外光谱比较均能区别羚羊角与山羊角、羚羊角胶囊的真伪, 在 200nm~400nm 波长处均有不同吸收; EDTA 法定, 结果羚羊角和山羊角无钙成分, 骨塞含钙为 21.16%, 两批胶囊分别含钙为 7.28%~8.15%, 折算成骨塞分别为 34.26%~38.52%。结论 方法简单、实用、迅速、准确。

**关键词:**羚羊角; 山羊角; 羚羊角胶囊; 鉴别; 钙含量

中图分类号: R931.5 文献标识码: B 文章编号: 1007-7693(2005)07-0635-03

## Methods of the Microscopical identificaton and the ultra-violet spectra to detecet the true and the false of cornu saigae tataricae (CST) and cornu capra hircus (CCH) and cornu saigae tataricae capsules(CSTC) and of the bone adulterant and of the calcium content in CSTC

ZHU Zhao-xiang<sup>1</sup>, MAO Yun-xia<sup>2</sup> (1. Taizhou city Institute of Drug control, Zhejiang province, Taizhou 318000; 2. Zhejiang province Taizhou Hospital zhejiang province, Lin Hai City 317000)

**ABSTRACT: OBJECTIVE** To detect the true and the false of cornu saigae tataricae(CST) and cornu capra hircus(CCH) and cornu saigae tataricae capsules(CSTC)and of the bone adulterant and of the calcium content in CSTC. **METHODS** The true and the false of CSTand CCH and bone adulterant in CSTC was detected by the Microscopical transverse sections identification and the ultraviolet spectra and the calcium in CSTC by the comparison of the genera differentiaiton and calcium concont by EDTA. **RESULTS** Methods of the Microscopical transverse setions identification and ultra-violet spectra showed varie-degree absorption at 200~400nm, which could distinguish the true and the false of CST and CCH and CSTC; the results of EDTA detection showed that the control medicinal material CST and CCH had no calcium copmonet but the bone adulterant contained calcium of 21.16%, and the two batches of CSTC contained calcium of 7.25% and 8.15%, respectively. Which were converted into bone adulterant of 34.26% and 38.52%, respectively. **CONCLUSION** The method is simple, practical, rapid and accurate.

**KEY WORDS:** cornu saigae tataricae; cornu capra hircus; cornu saigae tataricae capsules; differentiantion; calcium content

羚羊角为牛科动物赛加羚羊 *saiga tatarica* Linnaeus 的角,为《中国药典 2000 年版一部》收载品种,为稀贵药材,临床上以炮制品羚羊角镑片、羚羊角粉及以纯羚羊角粉为原料的羚羊角胶囊入药。羚羊角具有平肝熄风,清肝明目,散血解毒的功效,临床可用于医治多种重病,急病,是常用名贵药。由于野生资源日渐稀少,目前羚羊角伪品也较多,经镑片或研粉处理后,真伪优劣质量很难检定,而《中国药典》对炮制后的羚羊角镑片和羚羊角粉在羚羊角项下均无真伪鉴别项目,鉴于上述因素,本文对经本所检验后的留样羚羊角胶囊和收入同科动物山羊 *capra hircus* L 的角作为供试样品,并购入原支羚羊角经本所鉴定后作为药材对照品,特作如下实验研究:

## 1 仪器与试药

**1.1 仪器** 紫外可见分光光度计,型号 UV-2401(日本岛津)。生物显微镜,型号 XSB-3,上海。箱形电阻炉,型号 SX-表 1 羚羊角与山羊角显微横切面主要特征比较

**Tab 1** The comparison on the microscopical transverse sections' main characters between cornu saigae tataricae [ CST ] and cornu capra hircus [ CCH ]

品名 项目	羚羊角(牛科动物赛加羚羊) Saiga tatarica Linnaeus	山羊角(牛科动物山羊) Capra hircus L.
角束形状	多呈短匙形或略呈三角形,少数呈类圆形或椭圆形,宽部多处在波纹谷底,基部内侧面可见棕褐色椭圆形细胞。	多呈长匙形或长条眉形,少数有短而宽的匙形,宽部处在波纹峰尖部,伸向波纹谷部渐细,处在微凹处的匙形,不在微凹处的长眉形或狭条形和倒匙形,基部角束较直,略呈长条形。
大小 分布	长 30-48-63 $\mu\text{m}$ , 宽 12-15-21 $\mu\text{m}$ 。 角尖部和中部较密,基部较少。	长 59-109-147 $\mu\text{m}$ , 宽 15 $\mu\text{m}$ 。 角尖部和中部较密,基部较稀。
波纹和 纵线	波纹起伏,角尖和中部较明显,基部次之,纵线宽狭相间,与角束斜切向排列与角束切向交错。	波纹同左,纵线宽狭相同,多与角束纵向纹理平行或斜向排列,亦有少数交错排列。
线间距	D,角尖部约 50 $\mu\text{m}$ ,中部 20~60 $\mu\text{m}$ ,基部多呈 40~50 $\mu\text{m}$ ,少数呈 130 $\mu\text{m}$ 。d 约 10 $\mu\text{m}$ 。	D,角尖部约 50~70 $\mu\text{m}$ ,中部 50~80 $\mu\text{m}$ ,亦有 100 $\mu\text{m}$ ,130 $\mu\text{m}$ ,160 $\mu\text{m}$ ,不等,基部 50~100 $\mu\text{m}$ ,d 5~10 $\mu\text{m}$ ,基部 15~20 $\mu\text{m}$ 。

注: D 两棱线总宽度(包括两棱线之间间隙), d 单条棱线宽度。

Note: D: The width of the two ridges( include the distance between two ridges); d: The width of the individual ridge

**2.2 鉴别 2** 取上述对照药材 1 和对照物质 2 及供试样品 3、4、5 的粉末各 0.5g,置电炉缓缓灼灼至完全炭化,移至箱形电阻炉中,700 $^{\circ}\text{C}$  灼灼 2h,使完全灰化,冷却至室温,加盐酸 2mL 与 4% 硼酸溶液 5mL,加热煮沸使溶解。取溶液 1 滴,置载玻片上,加硫酸溶液(1~4)1 滴,静置片刻,置显微镜下观察,检视到硫酸钙的针状结晶的呈正反应<sup>[6]</sup>。结果见表 2

表 2 羚羊角与山羊角及胶囊实验结果

**Tab 2** The contrasting experimental result of cornu saigae tataricae [ CST ] and cornu capra hircus [ CCH ]

序号	品名 项目	鉴别 2	鉴别 3	鉴别 4	钙含量测定 n=3 %	折算 骨塞 %
1	羚羊角 (对照药材)	阴性	阴性	210nm、218nm、227nm 波长处各有一个吸收峰。	0	0
2	山羊角 (对照物质)	阴性	阴性	213.5nm 处有一肩峰,220nm 处有最大吸收峰,228nm 处有一肩峰,275nm 处有不明侧峰。	0	0
3	角塞 (对照物质)	呈正反应	呈正反应	212nm 与 224nm、230nm 波长处各有一个吸收峰 276nm 处有不明显的侧峰。	21.16	100
4	羚羊角胶囊 批号 210910	呈正反应	呈正反应	209 $\pm$ 1nm 和 224 $\pm$ 1nm 波长处各有一上吸收峰。	8.15	38.52
5	羚羊角胶囊 批号 20000613	呈正反应	呈正反应	208、224、230nm 波长处各有一个吸收峰。	7.25	34.26

注:鉴别 4 序号 1、2、3、4、5 在波长 304nm 处均有一个很少吸收峰

Note: No. 1 ~ No. 5 in form all have a very low absorption peak at the wavelength 304 nm

25, 嘉兴。

**1.2 试药** 对照药材 1,羚羊角(原支)市售(本所鉴定为牛科动物赛加羚羊 *saiga tatarica* Linnaeus 的角):经粉碎成细粉和用适宜的工具分离成纵条小块备用。对照物质 2 羚羊角塞:取对照药材 1 羚羊角的塞,经研细粉备用。供试样品 3,山羊角(原支)取自市售山羊的角,与对照药材 1 同法处理备用。供试样品 4、5,为羚羊角胶囊,批号为 010910、20000613 二批均为市售产品。石油醚,分析纯,沸程 90~120 $^{\circ}\text{C}$ ,中国上海试剂一厂,所用其它试剂均为分析纯,所用水为实验用纯化水。

## 2 实验与结果

**2.1 鉴别 1** 显微横切面,取对照药材 1 和供试样品 3 破碎成适宜的细纵条,置沸水中软化数分钟,徒手横切极薄片,取适且的极薄片置载玻片上,滴加纯化水 1 滴,加盖玻片装片,置显微镜下观察,检视结果见表 1。

2。

**2.3 鉴别 3** 按鉴别 2 方法取法,照鉴别方法,……使灰化,冷却至室温,加稀盐酸 5mL,加热使溶解,作为供试液,分别按《中国药典》2000 年版一部附录 IV 一般鉴别试验,钙盐项下方法检查。结果见表 2。

**2.4 鉴别4 紫外光谱鉴别:**取对照药材1和对照物质2及试样品3、4、5各0.2g,各加油油醚10mL,静置12h,超声30min,过滤,取滤液在紫外200nm~400nm波长处扫描,结果见表2。

**2.5 含钙量检测** 取对照药材1,和供试样品3、4、5各约0.3g及对照物质和角塞粉2,约0.15g,每个试样均取3份,精密称定,按鉴别2项下操作从电炉缓缓炽灼……冷却至室温,加盐酸10mL,加热溶解,移至250mL锥形瓶中,加水100mL洗至瓶中,加甲基红指示液1滴,滴加氢氧化钾溶液显浅黄色,再继续多加5ml,加钙黄绿素指示剂少量,用乙二胺四醋酸二钠滴定液(0.05mol/L)滴定,至溶液的黄绿色荧光消失,并显橙色,测定结果见表2。

### 3 讨论

以羚羊角为原料的炮制品及中成药羚羊角胶囊和羚羊角的真伪检测,目前标准尚不完善,为了解决这一难题,本文

鉴别1,从表1显示羚羊角和山羊角组织特征有许多相似处,但可以从横切面角束组织、波纹、纵线的形状、分布、及纵线交叉特征为主要鉴别点,可以作羚羊角与山羊角其它角的区别点。鉴别2、3,针对羚羊角粉(羚羊角胶囊),参骨塞粉而建立的检测方法,从鉴别2、3和含量测定结果证实二批羚羊角胶囊均含有钙成分,分别平均含钙7.25~8.15%,折算成骨塞为34.26~38.52%,而对照药材羚羊角和山羊角均无钙成分;鉴别4,紫外光谱结果显示,对照药材羚羊角紫外光谱与对照物质2和供试样品3、4、5的紫外光谱的吸收均有明显不同,二批羚羊角胶囊、羚羊角原料是否有问题,尚可值得考虑,应引起注意。本文实验方法简单、实用、迅速、准确。对羚羊角及炮制品和中成药羚羊角胶囊在目前标准尚不完善下,可供同行参考。

收稿日期:2004-03-25