

扫描电镜能谱仪对西洋参等五种中药饮片的真伪鉴别研究

刘俊青^{1,2}, 赵春杰^{1*}

¹沈阳药科大学药学院 辽宁沈阳

²安徽天正司法鉴定中心 安徽合肥

【摘要】目的 为了探索鉴别真伪中药饮片新的方法,同时也为了推动扫描电镜能谱仪 (SEM-EDS) 在中药鉴别领域的应用,选取西洋参、甘草、黄芪、玛卡和芍药五种中药饮片作为实验对象。**方法** 首先使用人工手段对上述五种饮片进行提取以制取假药模型饮片。然后使用 SEM-EDS 对以上 5 种真伪模型饮片分别进行微观形貌和能谱元素比较分析。**结果** 5 种真伪饮片在二次电子 (SED) 模式下微观形貌上具有显著区别:原药饮片均能在不同倍数下观测到以椭球型为代表的淀粉物,假药模型饮片更多呈现疏松蜂窝状,几乎或很少观测到应有的淀粉物;但在能谱元素方面,假药饮片较原饮片主要元素成分并没有多少改变。**结论** SEM-EDS 对真伪中药饮片在微观形貌可做出特异性区分,在真伪中药饮片鉴别方面具有实用意义;在能谱元素成分方面由于不具有特异性,后续可不用做过多研究。

【关键词】 中药饮片; 真伪鉴别; 微观形貌; 二次电子; 能谱元素; 扫描电镜能谱仪

【收稿日期】 2022 年 11 月 23 日 **【出刊日期】** 2022 年 12 月 13 日 **【DOI】** 10.12208/j.ircm.20220074

Study on the identification of authenticity of Panacis Quinquefolii Radix and other five kinds of Chinese herbal pieces by SEM-EDS

Junqing Liu^{1,2}, Chunjie Zhao^{1*}

¹School of pharmacy, Shenyang Pharmaceutical University, Liaoning Province, Shenyang, China

²Anhui Tianzheng Forensic Center, Anhui Province, Hefei, China

【Abstract】 Objective In order to explore a new method of the identification of authenticity of Chinese herbal pieces, and also, in order to promote the application of Scanning Electron Microscope Energy Spectrometer (SEM-EDS) in this area. Panacis Quinquefolii Radix, Glycyrrhizae Radix Et Rhizoma, Astragali Radix, Maca and Paeoniae Radix Alba were selected as the experimental subjects. **Method** First of all, the above five kinds of Chinese herbal pieces were extracted by artificial means to prepare the fake medicine model pieces. Then SEM-EDS was used to compare and analyze the morphology and energy spectrum elements of the above five fake slices and crude ones. **Result** The results showed that there were significant differences in the microscopic morphology of the five kinds of Chinese herbal pieces in the mode of Secondary Electron (SED): the starch, represented by ellipsoidal type, could be observed in different multiples of the crude drug slices, the slices of the fake medicine model showed more loose honeycomb, and the starch was almost or rarely observed; But in the energy spectrum element aspect, the fake slices compared with the crude ones, the main element composition did not change too much. **Conclusion** It can be seen that SEM-EDS can distinguish the true and fake Chinese herbal pieces in microscopic morphology, which has practical significance in the identification of genuine and false

作者简介: 刘俊青 (1984-) 男, 汉族, 安徽阜阳, 硕士研究生

*通讯作者: 赵春杰 (1960-) 男, 汉族, 吉林长春, 博士生导师, 主要从事体内药物分析及中西新药开发研究

Chinese herbal pieces; due to the lack of specificity in the composition of energy spectrum elements, you don't have to do too much research any more.

【Keywords】Chinese herbal pieces; Identification of authenticity; Microscopic morphology; Secondary Electron; Spectral Element; SEM-EDS

中医药作为我们宝贵的传统文化遗产, 随着现代技术的应用和在民族文化复兴的呼吁下, 其获得了喜人的发展, 越来越多受到国人的重视和青睐。相对于西医药, 其市场使用率越来越高。而一些不法分子为了谋取私利, 出售已提取过有效成分的伪劣中药饮片混淆市场。此种不法行为不但会使国人对中医药市场产生乱象丛生的感觉, 更会直接延误对使用者的疾病医治, 从而对社会造成很大不良影响。而简单地通过普通肉眼进行表观观察, 不容易对其进行辨识, 也不能给出信服的说明。

扫描电镜能谱仪(以下简称 SEM-EDS)有两方面主要功能。首先主要是利用二次电子信号成像来观察样品的表观形态, 是观察物体表面超微结构的有效工具; 其次其自身所配备的能谱仪可快速有效测出真伪样品各自的元素组成, 从而为真伪药材的鉴别提供更深入的佐证。相较于中国药典给出的使用光学显微镜对药材进行的鉴别实验, SEM-EDS 具有: 制样简单, 可对样品直接进行表面或断面观察; 分辨率高, 可以提供一个信息丰富的表面立体结构图像; 放大倍数变化范围大, 从十几倍到十几万甚至几十万倍, 几乎覆盖了放大镜、光学显微镜和透射电子显微镜的放大倍数范围等优势。

本文选取西洋参、甘草、黄芪、玛卡、白芍五种市售中药饮片作为实验对象, 探索已提取过有效成分的假药模型饮片和未提取过有效成分的原药饮片, 分别使用 SEM-EDS 进行微观层面形貌和能谱元素的比对分析, 找出真伪药材特异性区别, 从而为真伪药材的鉴别进行 SEM-EDS 方面的应用探索。

1 仪器与材料

SEM-EDS 仪器 (Phenom ProX-SE); 磁控溅射仪 (北京博远微纳科技有限公司 ETD-900M); 电子天平 (梅特勒托利多 ME104E)、电热水壶、烧杯等。

甘草、黄芪、白芍饮片购于安徽万生中药饮片

有限公司; 西洋参饮片购于湖南药圣堂中药科技有限公司; 玛卡饮片购于杭州嘉唯科技有限公司。甘草、黄芪、白芍、西洋参饮片符合《中国药典》2020 版一部对应质量标准; 玛卡饮片符合 DB53/T655-2014《玛卡原料鉴别技术规范》规定的质量标准。

2 方法

2.1 假药模型的制备

使用电子天平称取约 50g 以上待实验饮片, 置于 1L 烧杯中, 加入新煮沸饮用开水至 800ml 左右。待烧杯中水冷却至室温, 倒出带有浸出物的水分, 重新加入新煮沸饮用开水至 800ml 左右。再次冷却至室温倒掉杯中浸出物水分, 将杯中饮片残留物取出用清水清洗干净, 常温下晾干 (至和处理前所购置原药饮片干燥度相似即可)。此即为假药模型 (五种实验药材分别如上操作制取假药模型饮片)。

2.2 喷金处理

使用手术刀片等工具切取待实验饮片至适当大小块状 (保证每块切取饮片以形成层为界均要包含有皮部和木部两部分) 用导电胶固定在样品台上 (注意要保持待喷金面平整向上)。最后放入溅射仪的溅射室内, 调整适当溅射参数进行喷金处理 (五种实验药材的真假药模型分别如上喷金操作)。

2.3 测定

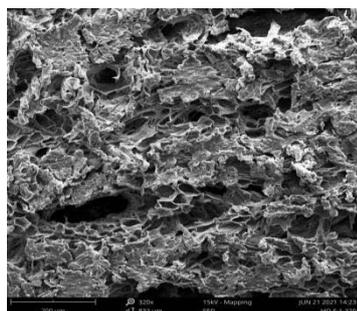
将 SEM-EDS 仪器参数分别设置为, 探头模式: 二次电子 (SED); 束流强度: 15KV; 扫描模式: 面扫 (Map)。分别在 320X, 1000X, 4000X 三个倍数下对以上 5 种喷金处理过的真假模型饮片进行微观形貌分析, 并对 320X 倍数下饮片进行元素扫描分析。

3 结果

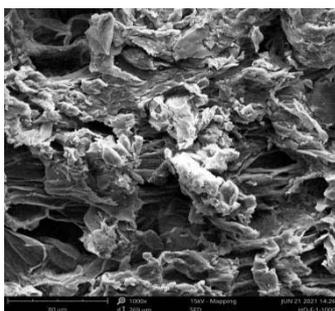
在 SED 模式下, 黄芪、甘草、西洋参、玛卡和白芍的横切面观察结果分别如表 1 至表 5、图 1 至图 5 所示。在 320X 倍数下, 5 种中药饮片能谱主要元素分析结果如表 6 所示:

表 1 黄芪 SED 模式下横切面观察结果

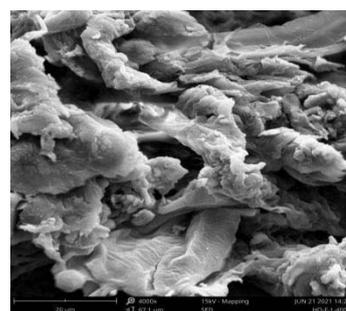
观察倍数	假药模型		市售饮片	
	皮部	木部	皮部	木部
320X	图 1 中 a~c, 切面呈蜂窝		图 1 中 g~i, 切面充盈着	
1000X	状, 少见有淀粉粒存在		图 1 中 j~l, 切面充盈着	
4000X	状, 少见有淀粉粒存在		大量球形淀粉粒	大量球形淀粉粒



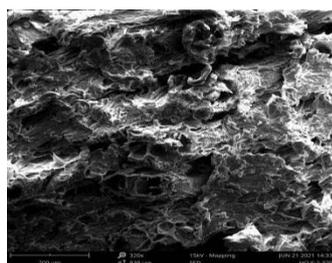
a (320X)



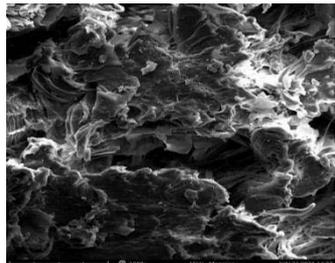
b (1000X)



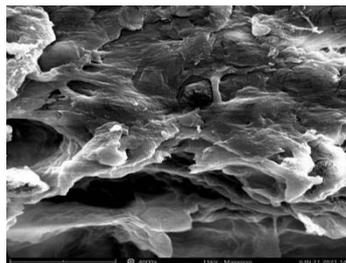
c (4000X)



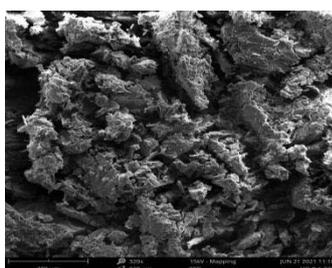
d (320X)



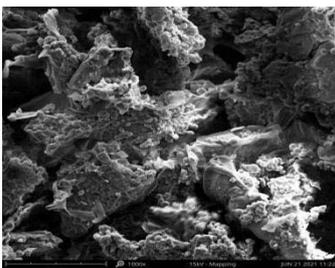
e (1000X)



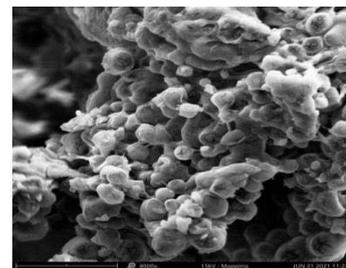
f (4000X)



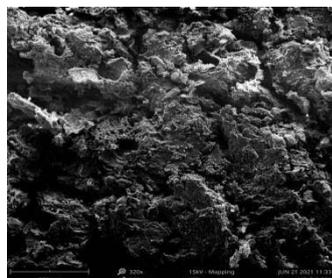
g (320X)



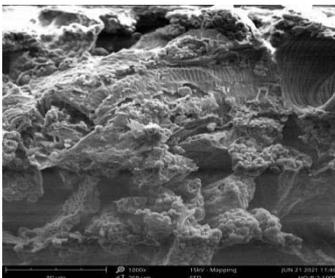
h (1000X)



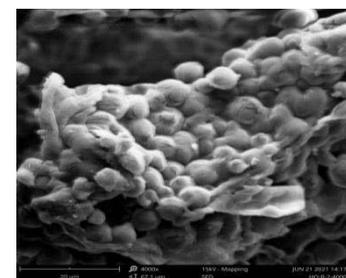
i (4000X)



j (320X)



k (1000X)

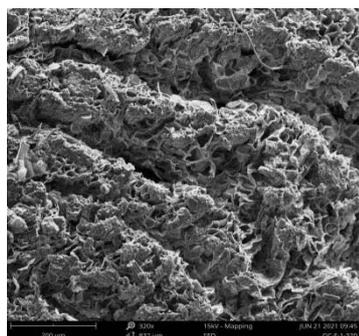


l (4000X)

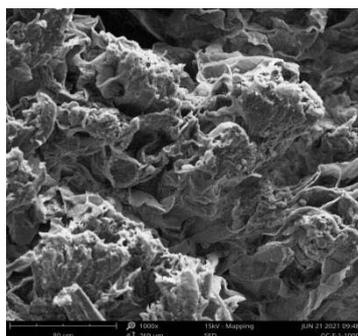
图 1 黄芪饮片 SED 图谱

表 2 甘草 SED 模式下横切面观察结果

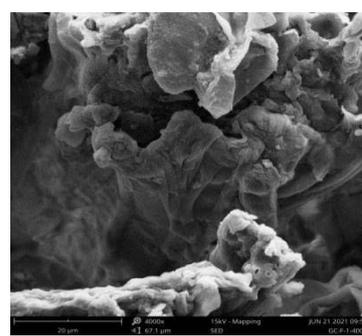
观察倍数	假药模型		市售饮片	
	皮部	木部	皮部	木部
320X	图 2 中 a~c, 切面呈蜂窝状, 少见有淀粉粒存在	图 2 中 d~f, 切面呈蜂窝状, 少见有淀粉粒存在	图 2 中 g~i, 切面排列较密实, 充盈着大量球形淀粉粒	图 2 中 j~l, 切面排列较密实, 充盈着大量球形淀粉粒
1000X				
4000X				



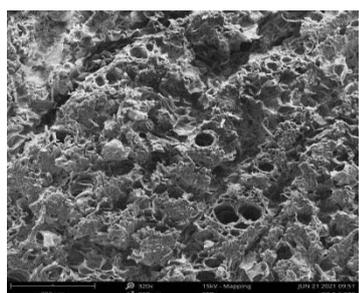
a (320X)



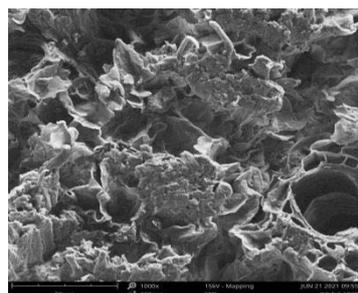
b (1000X)



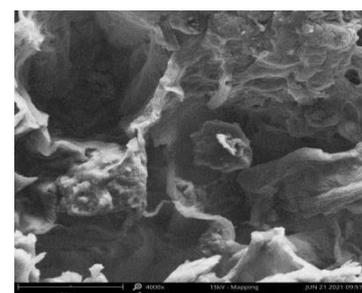
c (4000X)



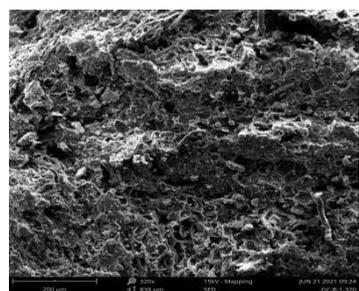
d (320X)



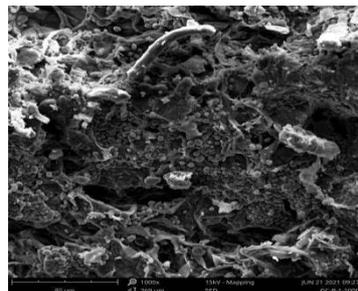
e (1000X)



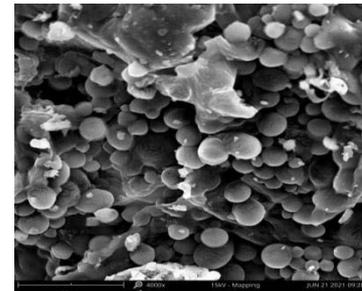
f (4000X)



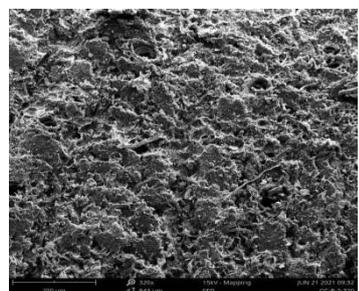
g (320X)



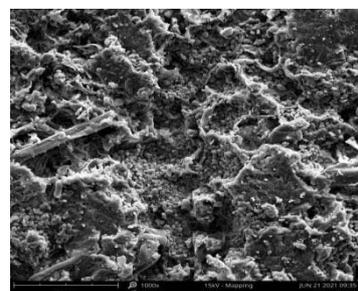
h (1000X)



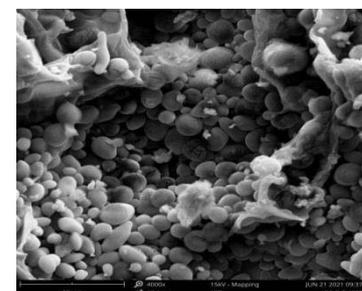
i (4000X)



j (320X)



k (1000X)

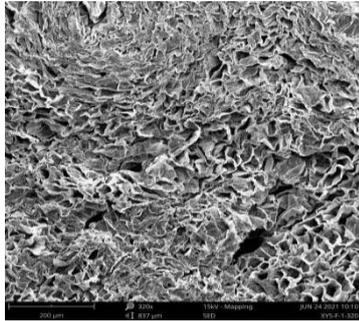


l (4000X)

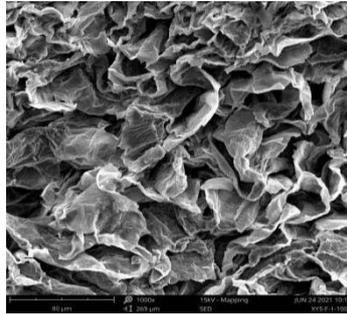
图 2 甘草饮片 SED 图谱

表 3 西洋参 SED 模式下横切面观察结果

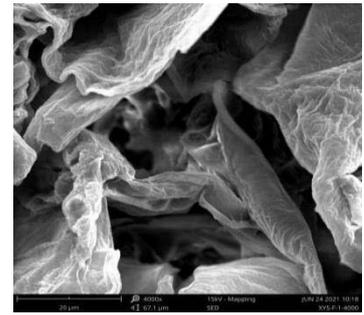
观察倍数	假药模型		市售饮片	
	皮部	木部	皮部	木部
320X	图 3 中 a~c, 切面呈蜂窝状, 图 3 中 d~f, 切面呈蜂窝状, 几乎见不到淀粉粒		图 3 中 g~i, 切面排列紧实, 充斥着大量淀粉粒	图 3 中 j~l, 切面排列紧实, 充斥着大量淀粉粒



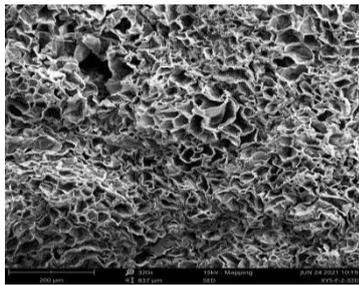
a (320X)



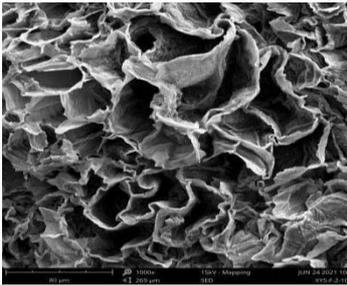
b (1000X)



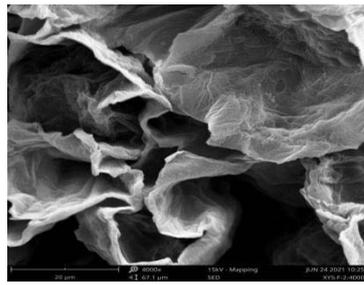
c (4000X)



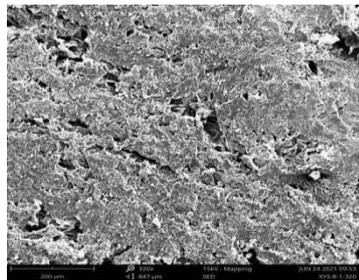
d (320X)



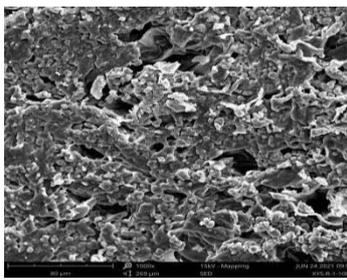
e (1000X)



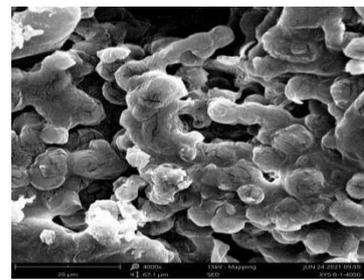
f (4000X)



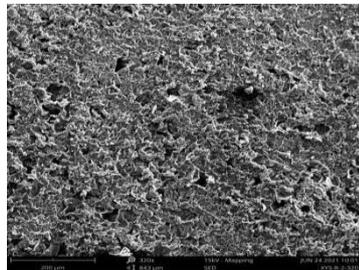
g (320X)



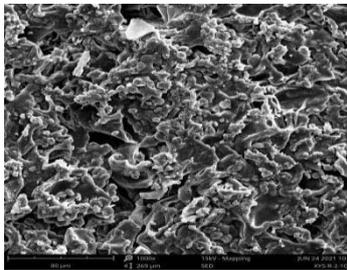
h (1000X)



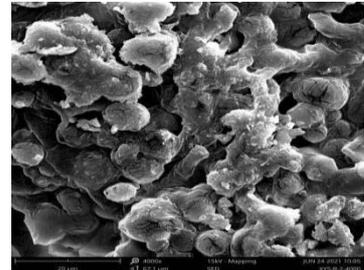
i (4000X)



j (320X)



k (1000X)

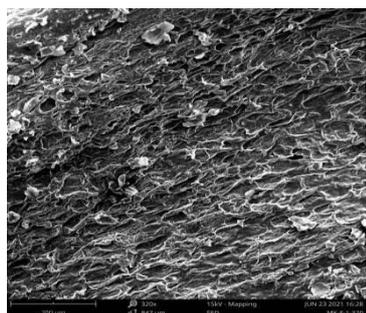


l (4000X)

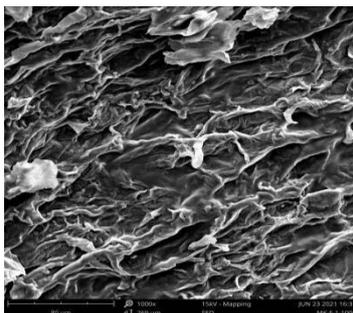
图 3 西洋参饮片 SED 图谱

表 4 玛卡 SED 模式下横切面观察结果

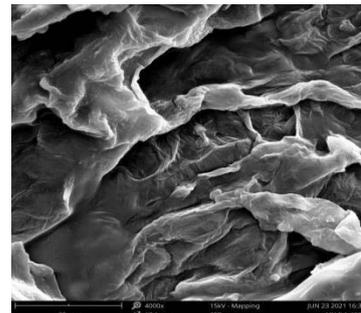
观察倍数	假药模型		市售饮片	
	皮部	木部	皮部	木部
320X	图 4 中 a~c, 切面布满褶皱, 褶			
1000X	图 4 中 d~f, 切面布满褶皱, 图 4 中 g~i, 切面排列紧实, 图 4 中 j~l, 切面排列紧实,			
4000X	皱间少见有淀粉粒	褶皱间少见有淀粉粒	布满椭圆形淀粉粒	布满椭圆形淀粉粒



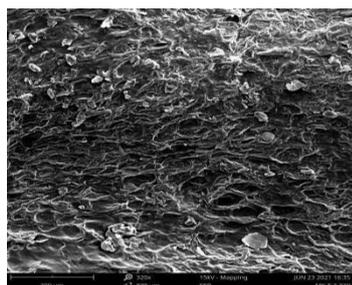
a (320X)



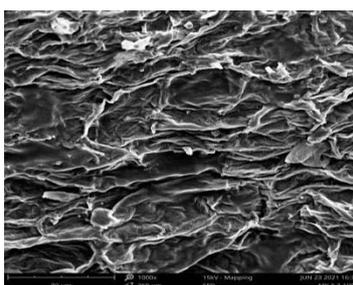
b (1000X)



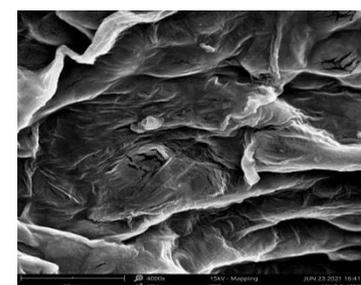
c (4000X)



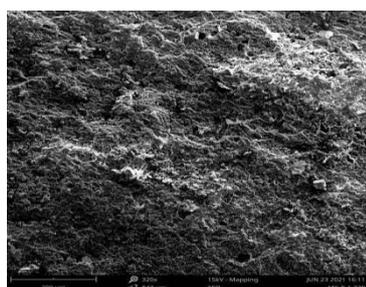
d (320X)



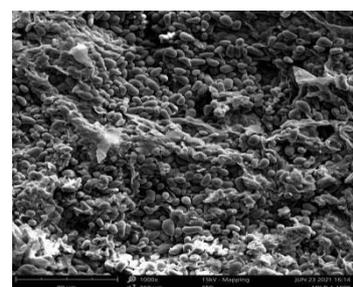
e (1000X)



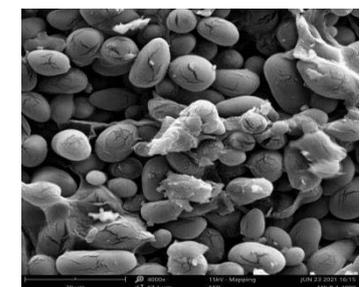
f (4000X)



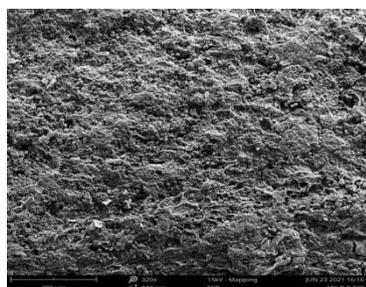
g (320X)



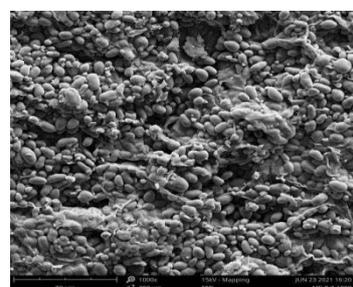
h (1000X)



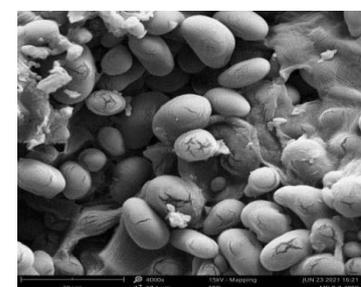
i (4000X)



j (320X)



k (1000X)

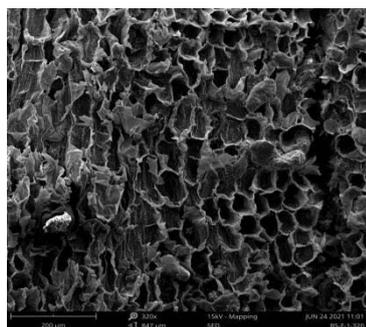


l (4000X)

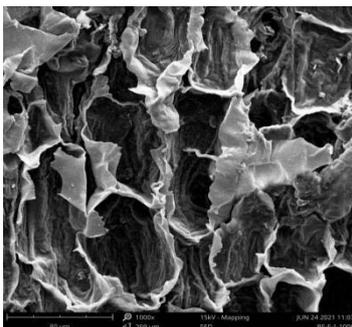
图 4 玛卡饮片 SED 图谱

表 5 白芍 SED 模式下横切面观察结果

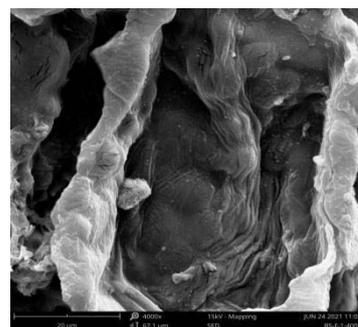
观察倍数	假药模型		市售饮片	
	皮部	木部	皮部	木部
320X	图 5 中 a~c, 切面呈蜂窝状, 图 5 中 d~f, 切面呈蜂窝状, 图 5 中 g~i, 切面排布紧实, 图 5 中 j~l, 切面排布紧实,			
1000X	几乎见不到淀粉物			
4000X	几乎见不到淀粉物			
			布满块状紧实淀粉物	布满网状紧实淀粉物



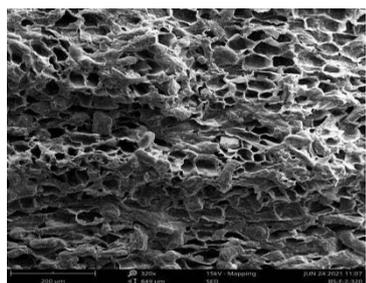
a (320X)



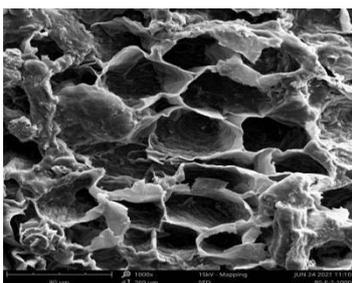
b (1000X)



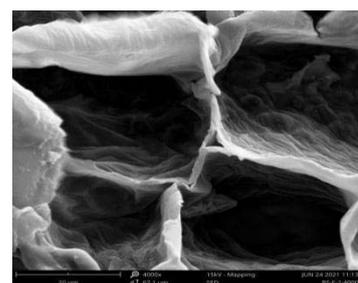
c (4000X)



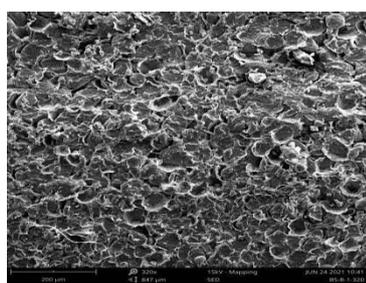
d (320X)



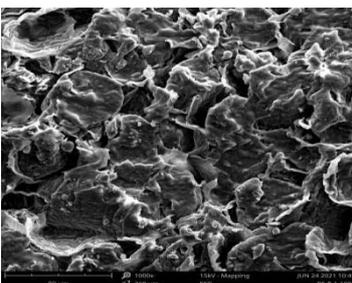
e (1000X)



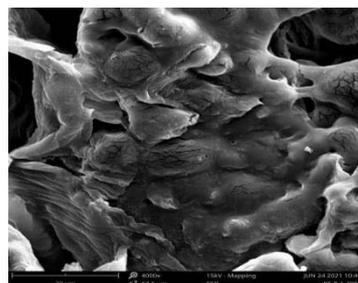
f (4000X)



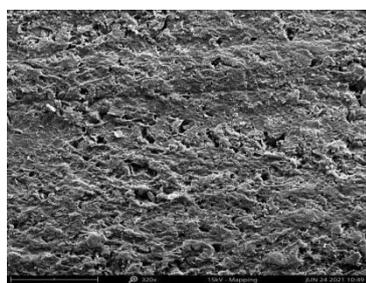
g (320X)



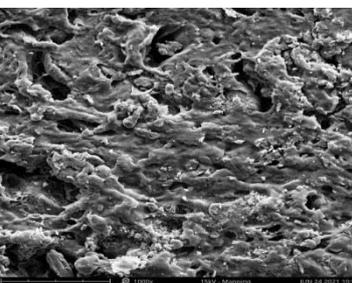
h (1000X)



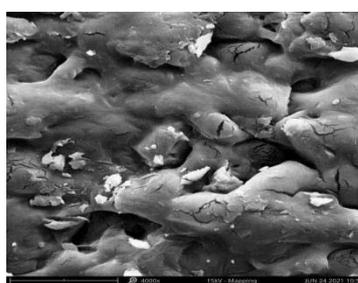
i (4000X)



j (320X)



k (1000X)



l (4000X)

图 5 白芍饮片 SED 图谱

表 6 320X 下五种中药饮片能谱元素扫描结果

扫描条件	饮片	真/假	皮/木部	主要元素	Mol% 比
320X	黄芪	真	皮	O: C: N	45.58: 44.77: 9.65
		假	皮	O: C: N	48.84: 43.64: 7.52
	甘草	真	皮	O: C: N	47.05: 45.20: 7.75
		假	皮	O: C: N	48.12: 44.92: 6.96
15KV	西洋参	真	皮	O: C: N	46.78: 44.99: 8.23
		假	皮	O: C: N	51.46: 44.71: 3.83
Map	玛卡	真	皮	O: C: N	48.88: 44.52: 6.60
		假	皮	O: C: N	48.65: 42.95: 8.40
	白芍	真	皮	O: C: N	49.24: 44.72: 6.03
		假	皮	O: C: N	49.88: 44.58: 5.54

4 讨论与结论

实验结果明, 扫描电镜可观察到原伪饮片具有明显不同清晰立体的形貌特征。假药饮片之所以有着区别于原药饮片的形貌特征, 源于其有效成分在提过程中的流失。扫描电镜具有比普通光学显微镜无法比拟的优势, 在对药材的微细结构的观察取照方面可以获得更加满意的结果。通过与扫描电镜结合使用的能谱仪对原伪饮片进行元素分析得知, 伪饮片较原饮片在素成分上并没有多少改变。这是因为药材本身包括有效成分均为由 O、C、N 等主要元素构成的有机物的混合体。即便有效成分的流失, 剩下药材本身的元素构成比例也不会有太大变化。综上所述, 使用扫描电镜对市场上的饮片药材进行微观形貌的分析, 并结合与已经建立的真药材的形貌特征图进行比对分析, 可特异性鉴别购买药材的真伪。当然面对那么多多种中药材, 要建立起包含每种药材的原始形貌特征图谱是一项系统的工程, 需要做大量的工作。本文选取黄芪、甘草、西洋参、玛卡、白芍五种药材进行了尝试性探索, 证明这项工作是值得去做的。本文也反面验证了通过 SEM-EDS 测定中药饮片元素成分的改变判定饮片的真伪不具有特异性, 后续可不必再做过多探索。

参考文献

- [1] 黄琪, 孟江, 吴德玲等. 黄芩炒炭前后鞣质含量及炭素吸附力的比较[J]. 中国实验方剂学杂志, 2013, 19(22): 82-84.
- [2] 乔卫林, 王吉文, 成金乐等. 铁包金及其混淆品大叶铁包金的生药鉴别[J]. 中药材, 2015, 38(5): 966-969.
- [3] 韩德承. 识别真伪金银花[N]. 中国中医药报, 2014-3-20(5).
- [4] 朱迎夏, 张本刚, 齐耀东等. 中药材骨碎补及其混淆品的显

微鉴定方法研究[J]. 中国中药杂志, 2012, 37(8): 1152-1156.

- [5] 吴莹, 萧闵. 扫描电镜对中药饮片浙贝母的真伪鉴别[J]. 湖北中医杂志, 2017, 39(1): 57-59.
- [6] 刘芳, 郑义蕾, 王霄等. 基于红外光谱和扫描电镜的川贝母粉末掺杂鉴别研究[J]. 南京中医药大学学报, 2017, 33(4): 417-419.
- [7] 张喆, 胡晶红, 李佳等. 扫描电镜在生药研究领域中的应用概况[J]. 中国医药导报, 2013, 10(30): 24-27.
- [8] 王丽丽, 杨珂, 郭雨轩等. 果实种子类药材微形态的鉴别研究[J]. 电子显微学报, 2020, 39(3): 313-222.
- [9] 苑景淇, 薛欢, 于忠亮等. 5 种忍冬属植物种子扫描电镜观察[J]. 北华大学学报(自然科学版), 2018, 19(5): 595-599.
- [10] 马逾英, 卢晓琳, 翟萌等. 几种中药材及其混伪品的微性状对比鉴别[J]. 中国中药杂志, 2012, 37(8): 1161-1164.
- [11] 余凌竹, 鲁建. 扫描电镜的基本原理及应用[J]. 实验科学与技术, 2019, 17(5): 85-93.
- [12] 宋月芹, 董钧锋, 孙会忠. 昆虫材料扫描电镜观察技术[J]. 湖北农业科学, 2013, 52(5): 1064-1065+1070.
- [13] 罗晓晶. 扫描电镜的发展及其在医药领域的应用[J]. 山东工业技术, 2018, (04): 22-22.
- [14] 邵淑娟, 郝立宏. 电子显微技术在医学领域中的应用[M]. 辽宁科技出版社, 2014

版权声明: ©2022 作者与开放获取期刊研究中心(OAJRC)所有。本文章按照知识共享署名许可条款发表。

<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



OPEN ACCESS