

敏等曾对大理地区 5~10 月份短葶飞蓬全草总黄酮含量进行过测定^[10], 但未按生长发育期、器官分布进行测定, 本研究结果不好与之相比较。

与所有表型一样, 短葶飞蓬总黄酮含量是受环境因素与遗传因素共同作用的结果。本研究表明光照强度对短葶飞蓬总黄酮含量影响不大, 大棚内外短葶飞蓬个体间总黄酮含量差异主要由遗传因素决定。因此, 通过人工选育高含量株系, 综合利用营养繁殖、组织培养、杂交等手段提高短葶飞蓬总黄酮含量是大有可为的。此外, 在今后的研究工作中, 应利用无性系(遗传背景一致), 进一步研究各种生态因子, 光、温、水、肥对短葶飞蓬总黄酮含量的影响, 找到适宜短葶飞蓬总黄酮合成的最佳生态因子组合, 为人工种植提供科学指导。

References:

- [1] Delectis Florae Reipublicae Popularis Sinicae Agendae Academiae Sinicae Edit. *Flora Reipublicae Popularis Sinicae* (中国植物志) [M]. Tomus 74 Compositae (I). Beijing: Science Press, 1985.
- [2] Guo J X, Pan W J, Yang R P. Studies on the Chinese medicine *Erigeron breviscapus* and the other plants of the same genus [J]. *Chin Tradit Pat Med* (中成药), 1987, 8: 30-32.
- [3] Zhang R W, Zhang Y L, Wang J S, et al. Isolation and identification of flavonoids in *Erigeron breviscapus* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1988, 19(5): 7-9.
- [4] Zhang D C, Jin J Q, Liu X J, et al. Studies on chemical components of *Erigeron breviscapus*. I. Isolation and identification of a new flavonoid glucuronide [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1985, 16(9): 24.
- [5] Hu C Q, Zhang D C, Hua Y, et al. Studies on chemical components of *Erigeron breviscapus* II. [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1985, 16(10): 12.
- [6] Zhang R W, Yang S Y, Lin Y Y. Studies on chemical constituents of *Erigeron breviscapus* I. Isolation and identification of pyromeconic acid and a new glucoside [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1981, 16(1): 68-69.
- [7] Yunnan Institute of Materia Medica. Studies on chemical constituents of *Erigeron breviscapus* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1976 (11): 11.
- [8] Yue J M, Zhao Q S, Lin Z W, et al. Phenolic compounds from *Erigeron breviscapus* [J]. *Acta Bot Sin* (植物学报), 2000, 42 (3): 311-315.
- [9] Wang M, Yin S Z, Zeng J C. Seasonal variation of the total flavonoids in Dali *Erigeron* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1988, 19(7): 35.
- [10] Su W H, Lu J, Zhang G F, et al. Ecological and biological analysis of total flavonoids in *Erigeron breviscapus* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2001, 32(12): 1119-1121.
- [11] *Ch P* (中国药典) [S]. 1977 ed. Vol. I.
- [12] Health Department of Yunnan Province. *Drug Standards of Yunnan Province* (云南省药品标准) [M]. Yunnan: Yunnan University Press, 1998.
- [13] Hong N. *The Statistics and Analyses Course of SPSS for Windows* (SPSS for Windows 统计分析教程) [M]. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 2000.

金丝桃属植物的 HPLC 指纹谱研究

郑清明¹, 秦路平¹, 郑汉臣^{1*}, 郭澄², 张巧艳¹, 张纯^{2*}

(1. 第二军医大学药学院, 上海 200433; 2. 第二军医大学长征医院 药学部, 上海 200433)

摘要: 目的 建立金丝桃属植物的 HPLC 指纹谱, 对该属植物中所含的化学成分进行综合评价并为该属植物鉴定提供依据。方法 采用 HPLC 方法将获得的色谱数据转化为色谱指纹谱, 据此对样品进行分析鉴别。结果 不同种金丝桃均显示了它们各自的指纹特征。结论 HPLC 指纹谱可以用来鉴别金丝桃属的不同种植物, 该属植物间的化学成分有较高的相似性, 但各相应的成分含量差异显著。

关键词: 金丝桃属; 金丝桃苷; HPLC; 色谱指纹谱

中图分类号: R 282. 710. 3

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2003)04-0365-06

Studies on HPLC fingerprint spectrum of plants from *Hypericum* Linn.

ZHENG Qing-ming¹, QIN Lu-ping¹, ZHENG Han-chen¹, GUO Cheng²,

ZHANG Qiao-yan¹, ZHANG Chun²

(1. School of Pharmacy, Second Military Medical University, Shanghai 200433, China; 2. Department of Pharmacy, Changzheng Hospital, Second Military Medical University, Shanghai 200433, China)

Abstract: **Object** To establish HPLC fingerprint spectrum of plants from *Hypericum* Linn. to evaluate their chemical constituents and provide the scientific basis for identification. **Methods** HPLC results

* 收稿日期: 2002-08-15

作者简介: 郑清明(1973-), 男, 江西省高安市人, 现为第二军医大学药学院博士研究生, 主要研究方向为中药资源开发及有效成分研究。

* 通讯作者 Tel: (021) 65513965 E-mail: hczheng@sohu.com

of the plants from *Hypericum* Linn. were transformed into HPLC fingerprint spectrum which was used to evaluate and distinguish the different plants of *Hypericum* Linn. **Results** The different plants from *Hypericum* Linn. showed different HPLC fingerprint spectrum. **Conclusion** HPLC fingerprint spectrum can be used to distinguish *Hypericum* Linn. species, the chemical constituents of the plants from *Hypericum* Linn. were more similar in some degree while the contents of each corresponding component are various.

Key words: *Hypericum* Linn.; hyperoside; HPLC; fingerprint spectrum

金丝桃属(*Hypericum* Linn.) 植物广泛分布于欧洲、亚洲、北非及北美洲, 国内外民间被广泛作为药用。近年来研究证明贯叶连翘提取物具有抗抑郁作用而成为全球开发的热点草药之一, 其中报道的活性成分主要有间苯三酚类、苯并二萜醌类和黄酮类等, 大多报道认为金丝桃属植物提取物抗抑郁是多种活性成分共同作用的结果^[1~3], 因此, 很有必要对金丝桃属植物中的活性成分作较为全面的考察。我们采用 HPLC 指纹谱技术^[4], 对野外采集的国产 11 种金丝桃属原植物材料进行了横向比较, 从中找出这些金丝桃属药用植物所含化合物的相互关系和特征, 为建立简单、快速、全面的金丝桃属药用植物鉴别方法以及综合质量评价方法奠定了基础。

1 HPLC 指纹谱原理^[4,5]

在给定的条件下, 样品中各组分的相对保留值, 相对峰面积值为各组分所特有, 如指纹一般, 利用各样品的相对保留值和相对峰面积值建立样品的 HPLC 相对保留值指纹谱, 通过对样品 HPLC 色谱的数据化可产生一系列的参数, 包括重叠率, n 强峰, 特征峰群以及特征指纹峰检出率等, 为鉴定和区分药材的品质提供客观依据。

1.1 相对保留值 α (或 β) 的计算: 一般在梯度洗脱的色谱条件下, 色谱峰较多且相当密集, 难以插入一个合适的参照物, 故选择出峰时间较居中、各样品均存在的组分作为参照物。由于本实验检测时间相对较长为 75 min, 同时注意到前 45 min 样品出峰的重现性不够稳定, 而后 30 min 则相对稳定, 因此, 针对本实验我们设立两个内参照峰, 前 45 min 内以金丝桃苷为内参照峰 ($\alpha=1$), 后 30 min 内以贯叶金丝桃素为内参照峰 ($\beta=1$), 求出样品所有峰的相对保留值 α (或 β)。

α (或 β) = t_{Ri}/t_{Ro} (t_{Ri} —各组分的出峰时间, t_{Ro} —内参照峰的出峰时间)

1.2 α (或 β) 值窗口的设定: 由于保留时间受各种实验因素的影响, 每一次的实验数据不可能完全一致, 故对每个峰位的 α (或 β) 值根据统计学的处理设定窗口 $\leq 5\%$, 即通过大量的实验数据计算出每个峰位的 α (或 β) 值取可信限在 $\pm 5\%$ 的范围内。

1.3 指纹谱的建立: 按 α (或 β) 值大小次序排列, 在每个 α (或 β) 项下标出该组分的相对面积值 (RA)。 RA 是以生药鉴定结果为质较优样品的总面积为分母, 样品中各色谱峰面积为分子, 计算得到各色谱峰的相对面积值。各样品中具有相同 α (或 β) 值的组分, 通过 RA 的比较, 就可清楚地了解各样品中该组分的含量多少。这样, 由相对保留值 α (或 β) 和相对面积值 RA 组成样品的 HPLC 相对保留指纹谱。

$$RA = \left(\frac{i \text{ 峰的面积值}}{\text{样品的总面积值}} \right) \times 100$$

1.4 重叠率: 峰重叠率是在 2 个相互比较样品的各自峰数及两者共有峰数 (指 α 或 β 值相同的峰) 的基础上, 考虑从质的角度上说其相关性, 计算方法是以某样品的指纹谱为基准, 以其峰数与被比较样品的峰数之和为分母, 两者共有峰的两倍为分子, 求得百分率即为峰的重叠率。

2 仪器和材料

Waters 高效液相系统 Waters 600E 泵、Waters 996 PDAD 光电二极管阵列检测器 (photodiode array detector; PDAD)、Waters 脱气机、Waters Millennium 2000 色谱分析软件, 电子天平 (Sartorius 公司, 德国), 微孔滤膜 (0.45 μm , 购自 Dikma 公司), 甲醇、乙腈为色谱纯, 磷酸为分析纯 (上海化学试剂公司), 水为双蒸水, 金丝桃苷 (hyperoside)、贯叶金丝桃素 (hyperforin) 对照品 (Carl Roth GmbH 公司, 德国)。药材样品详见表 1, 并经作者鉴定, 标本存放于第二军医大学药学院生药教研室标本室。

3 实验方法

3.1 色谱条件: 仿照 Holzl^[6], Waters Symmetry C₁₈ 色谱柱 (250 mm $\times$ 5.6 mm, 5 μm); Dikma 预保护柱 (40 mm $\times$ 4.6 mm, 10 μm); 检测波长: 270 nm; 柱温: 25 $^{\circ}\text{C}$; 流动相: A 相为 80% 水-19% 乙腈-1% 磷酸, B 相为 59% 乙腈-40% 甲醇-1% 磷酸; 进样量: 10 μL , 线性梯度如表 2。

3.2 对照品溶液制备: 称取 2.5 mg 金丝桃苷对照品, 置入 25 mL 容量瓶中, 加甲醇超声使溶解, 配成 0.10 mg/mL 对照品溶液。

表 1 金丝桃属植物样品来源

Table 1 Resources of plants from *Hypericum* Linn.

样品号	名 称	部 位	产地	采用时间
1	展萼金丝桃 <i>Hypericum lancasteri</i>	带花嫩枝	贵州兴义	2001-07
2	金丝梅 <i>H. patulum</i>	带花嫩枝	贵阳市郊	2001-07
3	地耳草 <i>H. japonicum</i>	全草地上部分	贵阳市郊	2001-07
4	挺茎遍地金 <i>H. elodeoides</i>	全草地上部分	云南大理	2001-07
5	遍地金 <i>H. wightianum</i>	全草地上部分	贵州兴义	2001-07
6	黄海棠 <i>H. ascyron</i>	全草地上部分	贵州兴义	2001-07
7	扬子小连翘 <i>H. faberi</i>	全草地上部分	贵阳市郊	2001-07
8	近无柄金丝桃 <i>H. subsessile</i>	带花嫩枝	云南大理	2001-07
9	元宝草 <i>H. sampsonii</i>	全草地上部分	江西高安	2001-08
10	贯叶连翘 <i>H. perforatum</i>	全草地上部分	贵州镇宁	2001-07
11	弯萼金丝桃 <i>H. curvisepalum</i>	带花嫩枝	云南大理	2001-07

表 2 流动相线性梯度

Table 2 Linear gradient of mobile phase

时间/min	流速/(mL·min ⁻¹)	A/%	B/%
0	0.6	100	0
8	0.6	100	0
30	0.6	50	50
45	0.6	0	100
65	0.6	0	100
70	0.6	100	0

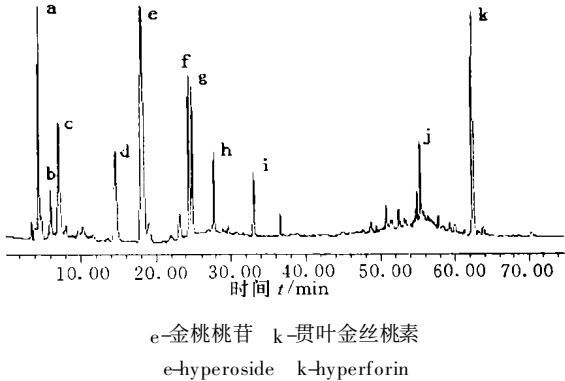
3.3 供试液制备: 药材经干燥后进行粉碎, 60 目过筛, 精密称取各样品粉末 0.25 g, 置入 50 mL 容量瓶中, 加 50 mL 甲醇超声提取 40 min, 过滤, 滤液再用 0.45 μm 微孔滤膜过滤。

3.4 样品分析: 将 11 个金丝桃属植物样品制成的供试液, 按以上色谱条件进样分析, 得各样品的 HPLC 图谱及相应峰的 PDAD 信息。同时用对照品溶液进样, 确定金丝桃苷和贯叶金丝桃素峰的位置。

4 实验结果

4.1 相对保留值指纹谱的建立: 为了得到更好的分离效果(其中贯叶连翘样品的 HPLC 色谱图见图 1), 选择了较低的流速, 因此检测时间相对较长为 75 min, 同时注意到前 45 min 样品出峰的重现性不够稳定, 而后 30 min 则相对稳定, 因此, 针对本实验我们设立两个内参照峰, 在上述获得的 11 个色谱图及其 PDAD 信息中, 以金丝桃苷为第一内参照峰, 以贯叶金丝桃素为第二内参照峰, 以 10 号贯叶连翘样品的总峰面积为分母, 根据上述公式计算各样品色谱峰的α(或β和RA 值, 凡是α(或β值相同或相近(误差≤1%), 最大吸收波长、比吸收值都相等的峰, 即可认为同一化合物峰, 将各个样品每个峰的RA 值列在相应的α或β值项下, 某α(或β值项无

相应峰的样品其RA 值计为 0, 得到相对保留值指纹谱, 见表 3。



e-金桃桃苷 k-贯叶金丝桃素
e-hyperoside k-hyperforin
图 1 贯叶连翘甲醇提取物 HPLC 色谱图
Fig. 1 HPLC chromatogram of ethanol
extracts of *H. perforatum*

4.2 样品之间的相似性: 将 11 个金丝桃属植物样品计算两两之间的峰重叠率并列表, 组成反映样品间相似性的峰重叠率矩阵, 该矩阵为对称矩阵, 只列出一半即可, 见表 4。

4.3 样品的 HPLC 6 强峰: 每个样品均选出其中峰面积最大的 6 个峰排列成表, 得 11 个样品的 6 强峰表, 见表 5。

4.4 特征指纹峰: 以上述 11 个样品的 6 强峰为主体, 并结合它们在 11 个样品中出现的频率, 选出α值为 0.85, 1, 1.03, 1.15, 1.21, 1.33, 1.56 和β为 0.88, 0.96, 1, 1.02 共 11 个色谱峰为本实验所研究金丝桃属植物的特征指纹峰。现将 11 个样品的特征指纹峰检出情况列于表 6 中, 并列出样品中金丝桃苷的含量, 以规定两者之间的相关性。

5 讨论

HPLC 指纹谱应尽可能多地体现植物中的已知活性成分, 我们参阅了有关文献^[6]来进行 HPLC 测定, 在此 HPLC 检测范围内包含的活性成分有芦丁

表 3 金丝桃属植物样品的 HPLC 相对保留值指纹谱

Table 3 Relative retention values in HPLC fingerprint spectrum of plants from *Hypericum* Linn.

相对保留时间	各样品的RA/%											共有峰
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
α 0.17	0.42	1.08	3.54	1.52	0	0.19	0	0.78	0.12	0.73	0	8
α 0.19	0.58	2.68	1.16	0	0	0	0.86	1.88	0.17	0.71	0.07	8
α 0.20	1.28	2.02	0	0.54	0	0	0.12	0.28	0.57	2.32	0	7
α 0.26	0.90	1.54	0	0	1.47	0	1.07	0.52	0	1.81	0	6
α 0.28	0	0	0	0.17	0	0	0	0	0.50	1.68	0	3
α 0.41	0	0.18	0	10.09	0	0	0.61	0.42	0.14	3.84	0	6
α 0.54	0	0	0	0.27	0	0	0	0.90	0.08	0.83	0.15	5
α 0.85	0	3.42	0	0.11	0.25	0	0.85	0	0	3.98	0.27	6
α 1	0.54	1.36	6.94	12.38	3.64	1.40	6.40	9.92	2.84	13.84	1.41	11
α 1.03	0	0.94	0.18	1.54	0.34	0.76	1.00	2.06	0	1.48	0.45	9
α 1.15	3.01	7.98	0.08	0.68	6.40	0.51	0.33	2.80	0.06	1.67	0.42	11
α 1.20	0	0	0.34	0	0.65	0	0.03	2.58	0.08	3.69	0	6
α 1.21	12.44	0	0	0	0	0.11	0.04	0.34	0.82	5.06	1.17	7
α 1.33	0.06	0	1.5	6.99	6.43	0.12	1.35	0.28	2.41	1.72	0.40	10
α 1.56	2.08	8.32	0	0	1.91	1.44	0	0.08	0.10	2.81	0	7
α 1.72	0.24	0	0.16	0	0	0.02	0	5.74	2.56	1.28	0	6
α 1.74	0	0.32	0	0	0	0.08	0	0	0	0.55	0	3
β 0.73	0.24	0.3	0.14	0.33	0.28	0.18	0.02	0.30	0.66	0.89	0.30	11
β 0.78	0.92	1.02	1.62	0.40	0.39	0.19	0.06	0.98	0.25	1.27	0.03	11
β 0.81	0.90	0.36	0.96	1.23	1.40	0.94	0.17	1.48	1.18	3.94	0.05	11
β 0.83	1.56	1.62	1.18	0.94	1.14	0.77	0.17	1.64	1.06	3.17	0.44	11
β 0.84	0.52	0.40	0.64	2.99	2.75	1.98	0.79	0.48	3.80	8.26	0.34	11
β 0.85	1.30	0.42	0	0.67	0.69	1.08	0.34	1.42	0.77	0.77	0	9
β 0.86	0	1.10	1.34	0	0.14	0	0.69	0	0	1.34	0.45	6
β 0.87	0	0.44	0	0.41	0.26	0.32	0.13	0.26	2.27	0.83	0.30	9
β 0.88	2.32	2.02	2.14	0.79	0.82	1.57	1.04	0.88	0.93	3.04	0.52	11
β 0.89	5.82	7.66	6.38	5.24	6.02	4.34	3.48	6.82	5.15	17.54	2.20	11
β 1	5.74	1.40	0.70	0.28	0.23	0.77	3.81	1.36	1.44	5.23	0.24	11
总峰数	19	22	17	20	19	19	22	24	23	28	18	
总相对面积	40.87	46.58	29.00	47.57	35.21	27.34	23.36	44.20	27.96	94.28	9.21	

α 1: 内参照峰 1(金丝桃苷); β 1: 内参照峰 2(贯叶金丝桃素); 0: 未检出。

α 1: Internal standard peak 1(hyperoside); β 1: Internal standard peak 2(hyperforin); 0: undetectable

表 4 金丝桃属植物样品 HPLC 峰重叠率

Table 4 Overlap for HPLC peaks of plants from *Hypericum* Linn.

样品号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	100										
2	80.00	100									
3	80.00	71.79	100								
4	73.68	80.95	70.27	100							
5	75.68	78.95	77.78	76.92	100						
6	86.49	78.04	72.22	76.92	78.95	100					
7	80.00	86.36	76.92	80.95	87.80	73.17	100				
8	90.48	82.61	73.17	81.82	79.07	83.72	86.96	100			
9	87.8	75.56	75.00	83.72	71.43	80.95	80.00	93.62	100		
10	82.61	88.00	75.56	83.33	80.85	80.85	88.00	92.31	90.20	100	
11	72.22	75.00	80.00	78.95	81.08	75.68	85.00	76.19	68.18	78.26	100

(rutin)、金丝桃苷、槲皮素(quercetin)、槲皮苷(quercitrin)、贯叶金丝桃素等; 针对本实验检测时间较长, 且前 45 min 内峰易发生漂移的特点, 经过大量重复实验, 我们认为选择一前一后两个内参照峰更合理, 这与王智华等报道的^[4,5]不同。有报道^[7]金丝桃活性成分主要存在于花、果实和叶中, 为了较

全面考察, 我们对草本采用全草地上部分, 对木本采用带花嫩枝。

据《中国中药资源志要》^[8]记载, 在所考察的 11 种金丝桃属植物中金丝梅、地耳草、挺茎金丝桃、遍地金、黄海棠、扬子小连翘、元宝草和贯叶连翘等 8 种为药用种(除金丝梅为木本外其余为草本), 而展

萼金丝桃、近无柄金丝桃和弯萼金丝桃为非药用种。数据化的 HPLC 指纹谱所提供的一系列参数尤其是 6 强峰表和特征指纹峰表可对这 11 种植物进行鉴定加以区分;在 7 种草本植物中,与贯叶连翘相比

峰重叠率、总峰面积等各项参数最接近的种为挺茎金丝桃,地耳草相差最远,在 4 种木本中,弯萼金丝桃相差最远,其余 3 种相当。

王智华等报道^[4]淫羊藿特征指纹峰检出率与其

表 5 金丝桃属植物样品的 HPLC 6 强峰

Table 5 Strong peaks in HPLC of six plants from *Hypericum* Linn.

样品号	6 强峰顺序											
	1		2		3		4		5		6	
	<i>t_R</i>	<i>RA</i>	<i>t_R</i>	<i>RA</i>	<i>t_R</i>	<i>RA</i>	<i>t_R</i>	<i>RA</i>	<i>t_R</i>	<i>RA</i>	<i>t_R</i>	<i>RA</i>
1	α1. 22	12. 43	α0. 36	7. 96	β0. 89	5. 82	β1	5. 74	α1. 15	3. 01	α1. 69	2. 64
2	α1. 56	8. 32	α1. 11	7. 98	β0. 89	7. 66	α0. 32	6. 86	α0. 85	3. 42	α0. 19	2. 68
3	α0. 76	25. 30	α1. 09	13. 46	α1	6. 94	β0. 89	6. 38	α0. 17	3. 54	α0. 24	2. 20
4	α1	12. 38	α0. 41	10. 09	α1. 08	8. 43	α1. 33	6. 99	β0. 89	5. 24	β0. 84	2. 99
5	α0. 15	7. 89	α0. 36	6. 52	α1. 33	6. 43	α1. 15	6. 40	β0. 89	6. 02	α1	3. 64
6	β0. 89	4. 34	β0. 84	1. 98	α1. 59	1. 44	α1. 45	1. 42	α1	1. 40	β0. 88	1. 20
7	α1. 07	8. 34	α1	6. 40	α0. 35	4. 98	α1. 01	3. 91	β1	3. 81	β0. 89	3. 48
8	α1	9. 92	α1. 52	9. 50	α0. 33	8. 04	β0. 89	6. 82	α1. 67	5. 32	α1. 15	2. 80
9	β0. 96	7. 63	β1. 02	7. 00	β0. 89	5. 15	β0. 84	3. 8	β0. 94	2. 97	α1	2. 84
10	β0. 89	17. 54	α1	13. 84	β0. 84	8. 26	β1	5. 23	α1. 21	5. 06	α0. 85	3. 98
11	α1. 06	2. 39	β0. 89	2. 20	α1	1. 41	α1. 21	1. 17	β0. 96	1. 03	β0. 83	0. 81

注: *t_R* 相对保留时间; *RA*: 相对面积

Note: *t_R*: Relative retention time; *RA*: Relative areas

表 6 金丝桃属植物样品的 HPLC 特征指纹峰检出率和金丝桃苷含量

Table 6 Detectable rate of characteristic peaks in HPLC and hyperoside in plants from *Hypericum* Linn.

样品号	α0. 85	α1	α1. 03	α1. 15	α1. 21	α1. 33	α1. 56	β0. 88	β0. 96	β1	β1. 02	特征峰检出数	特征峰检出率/ %	金丝桃苷含量/ %
1	0	1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	9	81. 82	0. 04181
2	1	1	1	1	0	0	1	1	1	1	1	9	81. 82	0. 103 4
3	0	1	1	1	0	1	0	1	0	1	0	6	54. 54	0. 533 2
4	1	1	1	1	0	1	0	1	1	1	1	9	81. 82	0. 949 9
5	1	1	1	1	0	1	1	1	1	1	1	10	81. 82	0. 279 6
6	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	9	81. 82	0. 107 3
7	1	1	1	1	1	1	0	1	0	1	0	8	72. 73	0. 491 2
8	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	9	81. 82	0. 760 6
9	0	1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	9	81. 82	0. 218 0
10	1	1	1	1	1	1	1	1	0	1	0	9	81. 82	1. 062 0
11	1	1	1	1	1	1	0	1	1	1	1	10	90. 91	0. 108 0

注: 1: 检出; 0: 未检出

Note: 1: detectable; 0: undetectable

中的特征峰淫羊藿苷的含量成正相关,由表 6 显示,各样品的特征指纹峰检出率与特征峰金丝桃苷的含量不呈正相关关系,作者认为这与样品中对应成分的峰面积值之间的比例不一致有关;从表 3 中的相对保留值和 6 强峰表(表 5)可以得出这一点:各样品中不同化学成分之间的含量比例各不相同,比如展萼金丝桃中金丝桃苷含量最低,但含贯叶金线素却最高。

从表 4 看来,11 个金丝桃属植物样品的峰重叠率最高为 93. 62%,最低为 68. 18%,平均为 80. 04%,表明各样品之间的化学成分相似性较高;从表 6 看除 3 号样品地耳草外,各样品的特征指纹峰和检出率相差不大,但具体每个样品所检出的特征指纹峰有差别,表 5 反映出 6 强峰的峰位置和相

对峰面积值也差异很大,表明同一化学成分在不同样品中的含量差异明显,比如金丝桃苷在贯叶连翘中的含量为 1. 062%,而在展萼金丝桃中却只含 0. 041 84%,相差 25 倍。

致谢: 贵州省中药研究所陈龙珠、黄敏副研究员,云南省大理农校杨锐洗讲师在采药过程中予以大力协助,长征医院药学部林厚文博士提供 HPLC 技术指导,在此表示感谢!

References:

[1] Josey E S, Tackett R L. St. John's Wort: a new alternative for depression [J]. *Int J Clin Pharmacol Ther*, 1999, 37(3): 111-119.
[2] Bennett Jr D A, Phun L, Polk F J, *et al.* Neuropharmacology of St. John's Wort (*Hypericum*) [J]. *Ann Pharmacotherapy*, 1998, 32(11): 1201-1208.
[3] Zheng Q M, Qin L P, Zheng H C. Antidepressant europhar-

macology of *Hypericum perforatum* L. [J]. *World Notes-Plant Med* (国外医药·植物药分册), 2001, 16 (6): 238-240.

[4] Wang Z H, Hong X K, Huang L J. Studies on the HPLC fingerprint spectrum of plant species from *Epimedii* genus [A]. *Symposium on Fingerprint Spectrum of Chinese Traditional Medicine* (中国指纹图谱学术研讨会) [C]. Shanghai: 2000.

[5] Hong X K, Wang Z H, Guo J X, *et al.* The fingerprint spectrum analysis of GC relative retention values for essential oil of 19 species of *Bupleurum* genus [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1998, 23(11): 839-845.

[6] H ö lz J, Ostrowski E. Johanniskraut (*Hypericum perforatum* L.) [J]. *Dtsch Apoth Ztg*, 1987, 127(23): 1227-1230.

[7] Umek A, Kreft S, Kartning T, *et al.* Quantitative phytochemical analyses of six *Hypericum* species growing in Slovenia [J]. *Planta Med*, 1999, 65(4): 388-390.

[8] Chinese Medicinal Material Company. *Major Records of Chinese Materia Medica Resources in China* (中国中药资源志要) [M]. Beijing: Science Press, 1994.

石韦的 X 射线衍射 Fourier 指纹图谱鉴定研究

张莉莉, 马 林, 郑启泰, 宋万志, 吕 扬*
(中国医学科学院 中国协和医科大学药物研究所, 北京 100050)

摘 要:目的 建立中药材石韦的新鉴定分析方法。方法 采用粉末 X 射线衍射 Fourier 指纹图谱鉴定法。结果 通过对 3 个石韦对照品和 17 个石韦中药材进行实验, 计算分析, 获得了石韦的标准 X 射线衍射 Fourier 指纹图谱及特征标记峰值。结论 表明 X 射线衍射 Fourier 指纹图谱鉴定法可用于中药材石韦的鉴定。
关键词: 中药材鉴定; X 射线衍射 Fourier 指纹图谱; 石韦
中图分类号: R282. 710. 3 文献标识码: A 文章编号: 0253 - 2670(2003)04 - 0370 - 05

Identification on *Folium Pyrrosiae* by X-ray diffraction Fourier fingerprint pattern method

ZHANG Li-li, MA Lin, ZHENG Qi-tai, SONG Wan-zhi, LÜ Yang
(Institute of Materia Medica, CAMS & PUMC, Beijing 100050, China)

Abstract: **Object** To develop a new method for identification and analysis of Chinese medicinal material *Folium Pyrrosiae*. **Methods** Powder X-ray diffraction Fourier fingerprint pattern was used. **Results** Experiments and analysis were carried out on twenty samples. The standard X-ray diffraction Fourier fingerprint pattern and characteristic diffraction peaks of *Folium Pyrrosiae* were obtained. **Conclusion** This method can be used for the identification of Chinese medicinal material *Folium Pyrrosiae*.

Key words: identification on Chinese medicinal material; X-ray diffraction Fourier fingerprint pattern; *Folium Pyrrosiae*

石韦为水龙骨科植物庐山石韦 *Pyrrosia sheareri* (Bak.) Ching、石韦 *P. lingua* (Thunb.) Farwell 或有柄石韦 *P. petiolosa* (Christ) Ching 的干燥叶。全年均可采收, 除去根茎及根, 晒干或阴干。石韦性甘味苦, 微寒。归肺、膀胱经。有利尿通淋, 清热止血的作用。常用于热淋、血淋, 石淋, 小便不通, 淋沥涩痛, 吐血, 衄血, 尿血, 崩漏, 肺热喘咳等症^[1]。同属不同种植物矩圆石韦 *P. martinii* (Christ) Ching 在四川地区作石韦入药; 西南石韦 *P. gralla* (Gies.) Ching 在云南地区作石韦入药; 光石韦 *P. calvata* (Bak.)

Ching 在广西地区作石韦入药^[2]。本研究应用粉末 X 射线衍射 Fourier 指纹图谱鉴定法^[3]对 3 个石韦对照品(购于中国药品生物制品检定所)和 17 个石韦中药材样品(经中国医学科学院药物研究所宋万志教授鉴定)进行了计算分析, 获得了石韦的标准 X 射线衍射 Fourier 指纹图谱及特征标记峰值。
1 材料与仪器
1.1 样品: 20 个石韦样品的编号、来源、拉丁名等信息见表 1 所示, 全部样品经去泥沙、粉碎并过 100 目筛, 制成细粉供 X 射线衍射实验用。

* 收稿日期: 2002-09-08
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29775034)
* 通讯作者