

- 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 *Epimedium* 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] Hölzl 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, LU 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、淋漓涩痛、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* (Ges.) 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

1.2 仪器: 使用日本理学 Rigaku D/max-2400 粉末 X 射线衍射仪收集衍射实验数据, CuK α 1 辐射, 石墨单色器, 管压 40 kV, 管流 150 mA, 2θ 扫描范围

3°~ 60°, 扫描速度 8°/min, 步长 0.02°。实验获得石韦样品的 X 射线衍射 Fourier 指纹图谱, 衍射实验图号见表 1

表 1 20 个石韦样品信息

Table 1 Twenty samples of *Folium Pyrrosiae*

编号	衍射图号	名称	来源	拉丁名
1 [#]	110-1	石韦	云南昆明	<i>Pyrrosia lingua</i> (Thunb.) Farw.
2 [#]	110-2	石韦	广东药检所	<i>P. lingua</i>
3 [#]	110-11	石韦	广西桂林	<i>P. lingua</i>
4 [#]	110-13	石韦	四川南川	<i>P. lingua</i>
5 [#]	110-20	石韦	药材对照品 (260005)	<i>P. lingua</i>
6 [#]	110-3	有柄石韦	四川南川	<i>P. petiolosa</i> (Christ) Ching
7 [#]	110-7	有柄石韦	北京怀柔	<i>P. petiolosa</i>
8 [#]	110-12	有柄石韦	河北承德	<i>P. petiolosa</i>
9 [#]	110-14	有柄石韦	辽宁鞍山	<i>P. petiolosa</i>
10 [#]	110-17	有柄石韦	北京	<i>P. petiolosa</i>
11 [#]	110-19	有柄石韦	药材对照品 (260052)	<i>P. petiolosa</i>
12 [#]	110-4	庐山石韦	四川南川	<i>P. sheareri</i> (Bak.) Ching
13 [#]	110-6	庐山石韦	贵州贵阳	<i>P. sheareri</i>
14 [#]	110-9	庐山石韦	云南大理	<i>P. sheareri</i>
15 [#]	110-18	庐山石韦	药材对照品 (260007)	<i>P. sheareri</i>
16 [#]	110-10	矩圆石韦	福建药检所	<i>P. martinii</i> (Christ) Ching
17 [#]	110-15	矩圆石韦	四川南川	<i>P. martinii</i>
18 [#]	110-16	矩圆石韦	湖北鄂州	<i>P. martinii</i>
19 [#]	110-5	西南石韦	四川乐山	<i>P. gralla</i> (Gies.) Ching
20 [#]	110-8	光石韦	广西南宁	<i>P. calvata</i> (Bak.) Ching

2 分析

20 个石韦样品的 X 射线衍射图谱如图 1~ 6 中 110-1 至 110-20 所示, 其中 110 为石韦在《中药材 X 射线衍射 Fourier 指纹图谱库》中的编号。实验数据以晶面间距 $d(10^{-1} \text{ nm})$ 和衍射相对强度 I/I_0 表示, 记为 $d/(I/I_0)$ 。1[#]~ 5[#], 6[#]~ 11[#], 12[#]~ 15[#] 分别为中药材石韦、有柄石韦、庐山石韦的 X 射线衍射峰数据; 16[#]~ 18[#], 19[#], 20[#] 分别为中药材石韦的代用品矩圆石韦、西南石韦、光石韦的 X 射线衍射峰数据

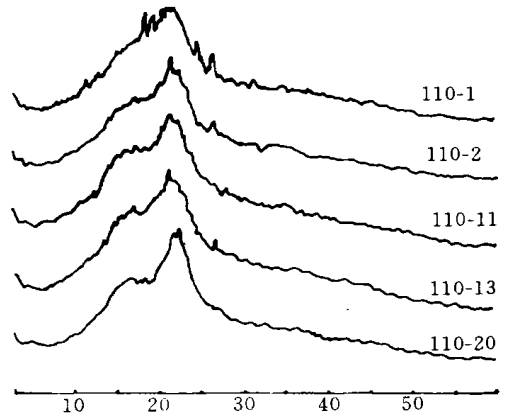


图 1 石韦 X 射线衍射图谱

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of *P. lingua*

1[#]: 图 1 中的 110-1 所示为云南昆明产石韦中药材的 X 射线衍射图谱, 包含 69 个衍射峰。

2[#]: 图 1 中的 110-2 所示为广东药检所提供的石韦中药材的 X 射线衍射图谱, 包含 65 个衍射峰。

3[#]: 图 1 中的 110-11 所示为广西桂林产石韦中药材的 X 射线衍射图谱, 包含 68 个衍射峰。

4[#]: 图 1 中的 110-13 所示为四川南川产石韦中药材的 X 射线衍射图谱, 包含 67 个衍射峰。

5[#]: 图 1 中的 110-20 所示为石韦中药材对照品 (260005) 的 X 射线衍射图谱, 包含 69 个衍射峰。

分析上述 1[#]~ 5[#] 石韦中药材的 X 射线衍射图谱的几何拓扑图形和衍射峰值, 它们具有一致的几何

拓朴图形 (图 1), 并共有 47 个衍射峰值, 以此为参照, 1[#]~ 5[#] 石韦中药材的衍射峰一致程度分别为 67%, 71%, 68%, 69%, 67%。此外, 在其衍射峰值中发现有 α -石英、一水草酸钙、蔗糖的衍射峰。5 个石韦中药材中 α -石英含量多少依次为 1[#] > 5[#] > 3[#] > 4[#] > 2[#]; 一水草酸钙含量多少依次为 3[#] > 4[#] > 5[#] > 2[#] > 1[#]; 蔗糖含量多少依次为 1[#] > 3[#] > 4[#] > 5[#] > 2[#]。

6[#]: 图 2 中的 110-3 所示为四川南川产有柄石

韦中药材的 X射线衍射图谱,包含 60个衍射峰。

7:图 2中的 110-7所示为北京怀柔产有柄石韦中药材的 X射线衍射图谱,包含 65个衍射峰。

8:图 2中的 110-12所示为河北承德产有柄石韦中药材的 X射线衍射图谱,包含 55个衍射峰。

9:图 2中的 110-14所示为辽宁鞍山产有柄石韦中药材的 X射线衍射图谱,包含 57个衍射峰。

10:图 2中的 110-17所示为北京产有柄石韦中药材的 X射线衍射图谱,包含 64个衍射峰。

11:图 2中的 110-19所示为有柄石韦中药材对照品(260053)的 X射线衍射图谱,包含 58个衍射峰。

分析上述 6 ~ 11 有柄石韦中药材的 X射线衍射图谱的几何拓扑图形和衍射峰值,它们的几何拓扑图形一致(图 2),并共有 43个衍射峰值。6 ~ 11 有柄石韦中药材的衍射峰一致程度分别为 72%, 66%, 78%, 73%, 67%, 74%。此外,在其衍射峰值中发现有 α-石英、一水草酸钙、蔗糖的衍射峰。6个有柄石韦中药材中 α-石英少依次为 6 > 9 > 8 > 11 > 7 > 10;一水草酸钙含量多少依次为 11 > 8 > 9 > 7 > 6 > 10;蔗糖含量多少依次为 11 > 10 > 9 > 6 > 7 > 8。

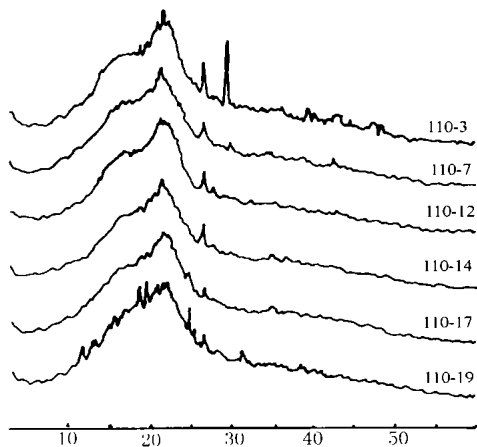


图 2 有柄石韦 X射线衍射图谱

Fig. 2 X-ray diffraction pattern of *P. petiolosa*

12:图 3中的 110-4所示为四川南川产庐山石韦中药材的 X射线衍射图谱,包含 66个衍射峰。

13:图 3中的 110-6所示为贵州贵阳产庐山石韦中药材的 X射线衍射图谱,包含 69个衍射峰。

14:图 3中的 110-9所示为云南大理产庐山石韦中药材的 X射线衍射图谱,包含 73个衍射峰。

15:图 3中的 110-18所示为庐山石韦中药材对照品(260007)的 X射线衍射图谱,包含 70个衍射峰。

分析上述 12 ~ 15 庐山石韦中药材的 X射线衍射图谱的几何拓扑图形和衍射峰值,它们的几何

拓扑图形一致(图 3),并共有 47个衍射峰值。12 ~ 15 庐山石韦中药材的衍射峰一致程度分别为 71%, 68%, 64%, 67%。在其衍射峰值中还发现含有 α-石英的衍射峰。4个庐山石韦中药材 α-石英含量多少依次为 14 > 13 > 15 > 12。

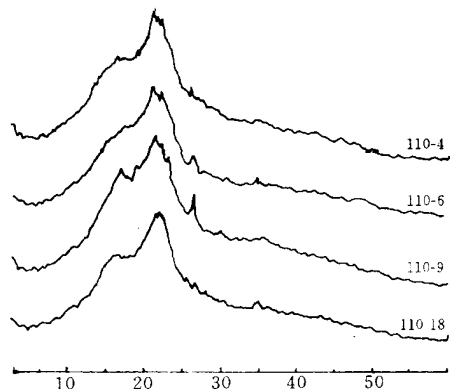


图 3 庐山石韦 X射线衍射图谱

Fig. 3 X-ray diffraction pattern of *P. sheareri*

16:图 4中的 110-10所示为福建药检所提供的矩圆石韦中药材的 X射线衍射图谱,包含 55个衍射峰。

17:图 4中的 110-15所示为四川南川产矩圆石韦中药材的 X射线衍射图谱,包含 65个衍射峰。

18:图 4中的 110-16所示为湖北鄂州产矩圆石韦中药材的 X射线衍射图谱,包含 64个衍射峰。

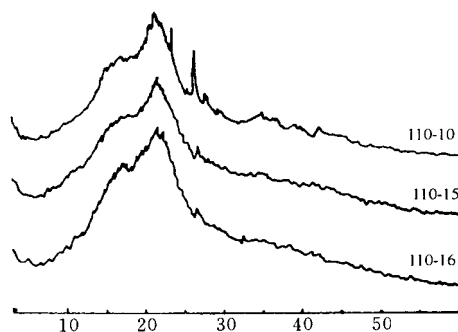


图 4 矩圆石韦 X射线衍射图谱

Fig. 4 X-ray diffraction pattern of *P. martinii*

分析上述 16 ~ 18 矩圆石韦中药材的 X射线衍射图谱的几何拓扑图形和衍射峰值,它们的几何拓扑图形一致(图 4),并共有 46个衍射峰值。16 ~ 18 矩圆石韦中药材的衍射峰一致程度分别为 84%, 70%, 72%。在其衍射峰值中含有 α-石英的衍射峰。3个矩圆石韦中药材中的 α-石英含量多少依次为 16 > 17 > 18。

19:图 5中的 110-5所示为四川乐山产西南石韦中药材的 X射线衍射图谱,包含 49个衍射峰。

20:图 6中的 110-8所示为广西南宁产光石韦

中药材的 X 射线衍射图谱,包含 49 个衍射峰

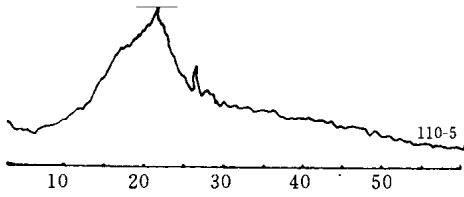


图 5 西南石韦 X 射线衍射图谱

Fig. 5 X-ray diffraction pattern of *P. gralla*

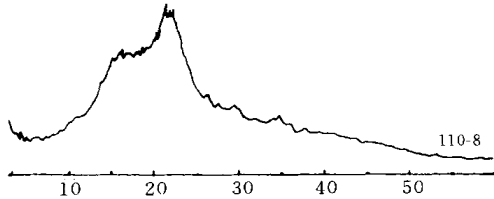


图 6 光石韦 X 射线衍射图谱

Fig. 6 X-ray diffraction pattern of *P. calvata*

4 结论

4.1 分析 1[#] ~ 18[#] 石韦样品的 X 射线衍射图谱, 分别获得石韦、有柄石韦、庐山石韦、矩圆石韦 4 类石韦的标准 X 射线衍射 Fourier 图谱的几何拓扑图形与特征标记峰值 [其中 α-石英、一水草酸钙、蔗糖分别记为上标 1, 2, 3; 它们的粉末 X 射线衍射数据在美国衍射数据中心 PDF 数据库中的编号分别是: α-石英 (5-490)、一水草酸钙 (20-0231)、蔗糖 (24-1977)]:

石韦: 1[#] ~ 5[#] 的 5 个石韦样品, 其标准 X 射线衍射 Fourier 指纹图谱为图 7 中的 110a, 其 47 个特征标记峰均值为: 9. 79/30, 8. 27/41, 6. 52/47, 6. 21/60, 5. 94/65², 5. 78/66, 5. 66/70, 5. 54/71, 5. 42/74, 5. 22/73, 4. 85/73, 4. 73/80³, 4. 56/79, 4. 35/85, 3. 98/94, 3. 93/92, 3. 87/87, 3. 79/74, 3. 61/67³, 3. 55/59, 3. 43/52, 3. 35/55¹, 3. 29/48, 3. 23/50, 3. 18/47, 3. 12/45, 3. 07/42, 3. 01/44, 2. 919/40, 2. 715/37, 2. 683/37, 2. 588/40, 2. 542/38, 2. 476/36, 2. 466/34, 2. 417/35, 2. 350/33, 2. 328/32, 2. 266/30, 2. 180/32, 2. 141/29, 2. 094/29, 2. 074/26, 2. 010/24, 1. 924/23, 1. 909/22, 1. 799/19

有柄石韦: 6[#] ~ 11[#] 的 6 个有柄石韦样品, 其标准 X 射线衍射 Fourier 指纹图谱为图 7 中的 110b, 其 43 个特征标记峰均值为: 15. 38/22, 7. 60/41, 7. 15/42, 6. 94/46³, 6. 73/49³, 6. 38/53, 6. 19/58, 5. 92/63², 5. 72/68³, 5. 51/70, 5. 25/74, 5. 09/75, 4. 97/74, 4. 83/75, 4. 71/81³, 4. 54/84³, 4. 46/80, 4. 37/88, 4. 26/92^{1,3}, 4. 14/100, 4. 04/96, 3. 76/75,

3. 58/68³, 3. 53/60³, 3. 35/61¹, 3. 27/48, 3. 21/48, 3. 08/42, 3. 02/49, 2. 988/41, 2. 946/41, 2. 886/40, 2. 798/38, 2. 591/39, 2. 497/36, 2. 457/36¹, 2. 392/34, 2. 360/34, 2. 284/33¹, 2. 242/33, 2. 134/30, 2. 119/30, 1. 821/20¹

庐山石韦: 12[#] ~ 15[#] 的 4 个庐山石韦样品, 其标准 X 射线衍射 Fourier 指纹图谱为图 7 中的 110c, 其 47 个特征标记峰均值为: 18. 01/22, 12. 80/26, 11. 32/27, 8. 24/36, 7. 64/40, 7. 12/43, 6. 67/49, 6. 57/48, 6. 19/60, 6. 06/60, 5. 78/66, 5. 59/70, 5. 46/71, 5. 19/75, 4. 99/74, 4. 58/78, 4. 49/80, 4. 38/84, 4. 15/99, 4. 07/97, 3. 95/96, 3. 72/72, 3. 34/56¹, 3. 26/49, 3. 22/45, 3. 13/44, 3. 05/44, 3. 01/43, 2. 984/40, 2. 858/38, 2. 786/42, 2. 725/39, 2. 644/38, 2. 587/39, 2. 498/37, 2. 322/36, 2. 272/32, 2. 195/30, 2. 157/30, 2. 123/30, 2. 083/28, 2. 017/24, 1. 994/24, 1. 944/24, 1. 909/23, 1. 858/20, 1. 628/15

矩圆石韦: 16[#] ~ 18[#] 的 3 个矩圆石韦样品, 其标准 X 射线衍射 Fourier 指纹图谱为图 7 中的 110d, 其 46 个特征标记峰均值为: 14. 42/25, 11. 53/27, 9. 79/32, 7. 76/42, 6. 85/47, 6. 69/53, 6. 42/58, 6. 20/62, 6. 02/64, 5. 82/68, 5. 60/72, 5. 42/76, 5. 28/74, 5. 13/77, 4. 82/77, 4. 71/78, 4. 44/84, 4. 25/93¹, 4. 13/100, 4. 05/96, 3. 97/96, 3. 93/92, 3. 85/84, 3. 78/84, 3. 54/58, 3. 45/56, 3. 35/64¹, 3. 26/49, 3. 21/51, 3. 12/46, 3. 06/46, 3. 02/44, 2. 965/42, 2. 781/41, 2. 630/40, 2. 598/41, 2. 560/39, 2. 500/37, 2. 396/35, 2. 354/34, 2. 255/34, 2. 236/33, 2. 210/32, 2. 136/30, 1. 989/26, 1. 893/22

4.2 比较这 4 类石韦的特征标记峰发现: 石韦有 10 个特有的衍射特征标记峰: 3. 18/47, 2. 919/40, 2. 683/37, 2. 542/38, 2. 476/36, 2. 417/35, 2. 180/32, 2. 094/29, 1. 924/23, 1. 799/19; 有柄石韦有 7 个特有的衍射特征标记峰: 15. 38/22, 6. 94/46, 2. 946/41, 2. 886/40, 2. 798/38, 2. 284/33, 1. 821/20; 庐山石韦有 10 个特有的衍射特征标记峰: 18. 01/22, 12. 80/26, 11. 32/27, 2. 858/38, 2. 644/38, 2. 195/30, 2. 157/30, 1. 944/24, 1. 858/20, 1. 628/15; 矩圆石韦有 9 个特有的衍射特征标记峰: 14. 42/25, 11. 53/27, 7. 76/42, 2. 965/42, 2. 630/40, 2. 560/39, 2. 255/34, 2. 210/32, 1. 893/22 据此, 又可分别对这 4 类石韦进行识别。

4.3 根据 4 类 18 个石韦样品的衍射特征标记峰, 又

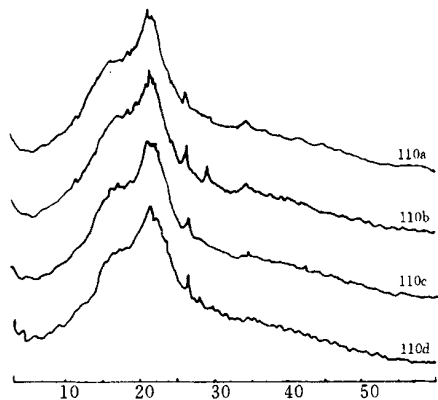


图 7 4类石韦的标准 X射线衍射 Fourier指纹图谱

Fig. 7 Standard X-ray diffraction Fourier fingerprint pattern of four species of *Folium Pyrrosiae*

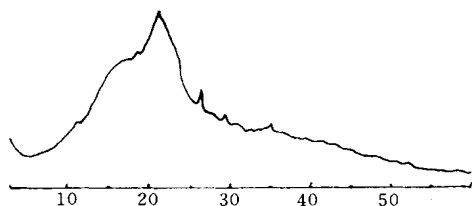


图 8 石韦的标准 X射线衍射 Fourier指纹图谱

Fig. 8 Standard X-ray diffraction Fourier fingerprint pattern of *Folium Pyrrosiae*

可得到石韦的标准 X射线衍射 Fourier指纹图谱(图 8);在 4类石韦样品中均存在(记为*)或 3类石韦均存在的衍射特征标记峰为 26个: 6. 70/50, 6. 20/60*, 5. 78/67, 5. 55/70, 5. 43/74, 5. 25/74, 5. 14/76, 4. 83/75, 4. 72/80, 4. 56/80, 4. 46/81, 4. 37/86,

4. 14/100, 4. 05/96, 3. 97/95, 3. 76/76*, 3. 54/59, 3. 35/59, 3. 27/48, 3. 21/48, 3. 12/45, 3. 06/44, 3. 02/45, 2. 498/37, 2. 355/34, 2. 137/30

4. 4 在石韦和有柄石韦的衍射峰中尚含有一水草酸钙和蔗糖的衍射峰,它们均是植物的次生代谢产物,因此其含量的高低与植物的生长地域与年限、采收季节、储存时间长短等因素有关。此外,来源不同的同种样品中石英、草酸钙、蔗糖含量的多少也作为辅助的鉴别手段。I#(石韦)与 1I#(有柄石韦)因含蔗糖多而导致其指纹图谱的局部变化

4. 5 矩圆石韦、西南石韦和光石韦均在不同地区以石韦入药,它们与石韦的 X射线衍射 Fourier指纹图谱拓扑规律一致,衍射峰比较分别有 78%, 76%和 73%相同,表明它们与石韦所含成分的相近性。因此,它们作为石韦的代用品具有一定的科学性

4. 6 实验分析结果表明:以标准 X射线衍射 Fourier指纹图谱的几何拓扑图形与衍射特征标记峰值可实现对中药材石韦的鉴定。显示了 X射线衍射 Fourier指纹图谱鉴定分析方法在中药材鉴定中具有广阔的应用前景。

References

[1] Ch P (中国药典) [S]. 2000 ed. Vol. I .
 [2] Editorial Office of National Chinese Herbal Medicine Collection, *Collection of National Chinese Herbal Medicine* (全国中草药汇编) [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 1975.
 [3] Lu Y, Zheng Q T, Wu N. Research on Chinese materia medica by X-ray diffraction Fourier pattern method [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1997, 32(3): 193-198.

秦皮及其 3种混淆品的鉴定研究

崔红花¹,王振月¹,左月明¹,刘丽梅^{2*}

(1. 黑龙江中医药大学 药学院,黑龙江 哈尔滨 150040; 2. 中国中医研究院基础理论研究所,北京 100700)

摘要: 目的 通过对秦皮的生药学研究,为该药的鉴定及正确使用提供科学依据。方法 显微鉴别法、薄层色谱法、HPLC法。结果 秦皮正品与混淆品在显微、荧光、薄层、HPLC色谱图方面均有区别。结论 为正确鉴定秦皮及混淆品提供科学依据。

关键词: 秦皮;显微鉴别法;薄层色谱法;HPLC法

中图分类号: R282. 710. 3

文献标识码: A

文章编号: 0253- 2670(2003)04- 0374- 04

* 收稿日期: 2002-08-17

基金项目: 国家重点科技项目 (99-929-01-24-8)

作者简介: 崔红花 (1976-) ,女 (朝鲜族),黑龙江人, 2001级在读研究生, 1999年毕业于黑龙江中医药大学中药专业,获理学学士学位,中

药师,研究方向为生药资源的开发与利用,先后在《中药研究与信息》、《黑龙江医药》等杂志上发表论文 3篇。
 Tel (0451) 2193492 E-mail honghuacu@ hotmail. com