

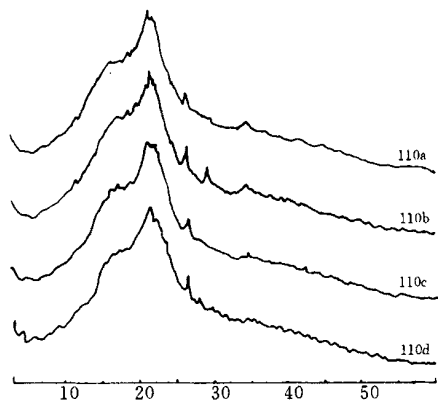


图 7 4 类石韦的标准 X 射线衍射 Fourier 指纹图谱  
Fig. 7 Standard X-ray diffraction Fourier fingerprint pattern of four species of *Folium Pyrrosiae*

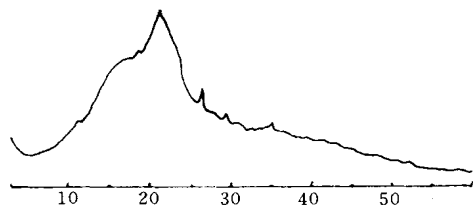


图 8 石韦的标准 X 射线衍射 Fourier 指纹图谱  
Fig. 8 Standard X-ray diffraction Fourier fingerprint pattern of *Folium Pyrrosiae*

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。1<sup>#</sup> (石韦) 与 11<sup>#</sup> (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. .
- [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<sup>1</sup>, 王振月<sup>1</sup>, 左月明<sup>1</sup>, 刘丽梅<sup>2\*</sup>

(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: R 282. 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, 研究方向为生物资源的开发与利用, 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: honghuacui@hotmail.com

Differentiation of *Cortex Fraxini* and its three kinds of confusable species

CUI Hong-hua<sup>1</sup>, WANG Zhen-yue<sup>1</sup>, ZUO Yue-ming<sup>1</sup>, LIU Li-mei<sup>2</sup>

(1. College of Pharmacy, Heilongjiang University of TCM, Harbin 150040, China;

2. Institute of Basic Theory, CATCM, Beijing 100700, China)

**Abstract:** **Object** To provide a scientific basis for identification and rational use of the herbal medicine by the pharmacognostic study on *Cortex Fraxini*. **Methods** Microscopic identification, TLC, HPLC were used. **Results** There were remarkable differences in the genuine product, confusing product and fakements of *Cortex Fraxini* in characteristics of microscopic identification, fluorescence, TLC and HPLC. **Conclusion** The scientific basis has been established and provided for differentiation of confusing product and fakements.

**Key words:** *Cortex Fraxini*; microscopic identification; TLC; HPLC

秦皮以“𣎵”为植物名,首见于《淮南子》,曰“夫𣎵木色青又愈翳,而羸蜗愈脱,此皆治目之药也”。以秦皮为药名,最早载于《神农本草经》,《新修本草》中也有记载<sup>[1]</sup>。历史上使用的秦皮为木犀科𣎵属(*Fraxinus* L.)植物。唐代以前,主要使用小叶𣎵(*F. bungeana* DC. 的树皮,以后渐有白蜡树 *F. chinensis* Roxb. 的树皮使用。中国 2000 年版药典收载木犀科𣎵属植物苦枥白蜡树 *F. rhynchophylla* Hance、白蜡树 *F. chinensis* Roxb.、尖叶白蜡树 *F. chinensis* Roxb. *var. acuminata* Lingelsh. 或宿柱白蜡树 *F. stylosa* Lingelsh. 以其树皮或干皮入药<sup>[2,3]</sup>。具有清热燥湿,收涩,明目的功效。目前药材市场和民间除使用上述品种外,尚有同属植物秦岭白蜡树 *F. paxiana* Lingelsh.、水曲柳 *F. mandshurica* Rupr.、毛白蜡树 *F. pennsylvanica* Marsh.<sup>[3,4]</sup> 等树皮作秦皮入药。笔者对陕西省洛南县,陕西省秦岭宁陕菜子坪林场,陕西省西安植物园,黑龙江省帽儿山等地区采集的样品,进行了显微、理化特征描述及 HPLC 色谱分析,并作了对比研究,以供参考。

1 样品来源

1. 宿柱白蜡树 *Fraxinus stylosa* Lingelsh. (陕西省洛南县石门镇); 2. 秦岭白蜡树 *F. paxiana* Lingelsh. (陕西省秦岭宁陕菜子坪林场); 3. 毛白蜡树 *F. pennsylvanica* Marsh. (陕西省西安植物园); 4. 水曲柳 *F. mandshurica* Rupr. (黑龙江省帽儿山)。其中 1, 3, 4 由作者自采并鉴定, 2 由陕西中医学院中药标本馆提供。

2 显微特征

2.1 树皮横切面: 秦皮与 3 种混淆品的树皮经软化,按常规制作滑走切片,番红—固绿对染,并用加拿大树胶封藏,置光学显微镜下观察横切面显微特征见表 1<sup>[5]</sup>。

2.2 药材粉末: 取秦皮与 3 种混淆品的树皮粉末  
表 1 秦皮与 3 种混淆品横切面的显微鉴别

Table 1 Microscopic identification of cross-section of *Cortex Fraxini* and its three confusable products

| 部 位   |                                  |                                        |                                                              |
|-------|----------------------------------|----------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| 名称    | 木栓层                              | 皮层                                     | 韧皮部                                                          |
| 宿柱白蜡树 | 5 ~ 10 余列细胞,细胞长方形或方形,部分内侧壁增厚,木栓化 | 较宽,有纤维和石细胞,单个散在或成群,中柱鞘有石细胞与纤维束组成的厚壁细胞环 | 射线宽 1 ~ 3 列细胞,纤维束及少数石细胞成层状排列,中间贯穿射线,形成“井”字形,韧皮纤维层 2 ~ 10 列细胞 |
| 秦岭白蜡树 | 5 ~ 10 余列细胞,细胞长方形或方形             | 散有大量草酸钙方晶,中柱鞘部位厚壁细胞环带明显,主要由石细胞组成,偶见纤维束 | 韧皮纤维束 3 ~ 5 列细胞,射线细胞狭窄或已破碎,“井”字结构较不整齐                        |
| 毛白蜡树  | 3 ~ 7 余列细胞                       | 石细胞少,纤维不常见,中柱鞘有纤维束与石细胞组成断续的厚壁细胞环带      | 韧皮纤维层分布规整,其间有时嵌有 3 ~ 6 列石细胞                                  |
| 水曲柳   | 木栓细胞壁均匀增厚,内侧壁不明显增厚               | 常见有射线石细胞,中柱鞘部位厚壁细胞连续成环,主要由石细胞组成        | 韧皮纤维层为 3 ~ 5 列细胞,“井”字结构整齐                                    |

(100 目) 适量,用水合氯醛液透化后,置光学显微镜下观察粉末显微特征,见图 1,表 2<sup>[5~8]</sup>。

3 理化鉴别

3.1 荧光反应鉴别: 取宿柱白蜡树、秦岭白蜡树、毛白蜡树、水曲柳粉末各少量,用乙醇浸泡,观察荧光反应,结果见表 3。

3.2 薄层色谱鉴别: 取宿柱白蜡树、秦岭白蜡树、毛



图 1 秦皮及混淆品粉末显微图  
Fig. 1 Microscopic drawings of powder of Cortex Fraxini and its confusable products

白蜡树、水曲柳粉末各 1 g, 加 90% 乙醇 30 mL, 加热回流 40 min, 放冷, 滤过, 滤液作供试品溶液。另取秦皮甲素与秦皮乙素对照品, 加乙醇制成每毫升各含 2 mg 的混合溶液作为对照品溶液。分别吸取上述溶液点于同一硅胶 G 板上, 用甲苯-乙酸乙酯-甲酸-乙醇(3 4 1 2)为展开剂, 展开, 取出, 晾干, 在紫外灯(365 nm)下检视, 供试品色谱中, 除毛白蜡树外, 其余 3 种均与对照品色谱相应位置上, 显相同荧光斑点(图 2)。

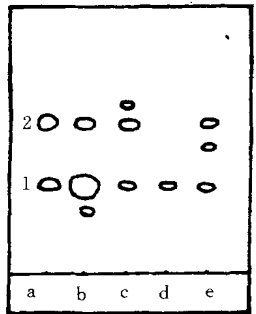
3. 3 高效液相色谱鉴别

3. 3. 1 溶液配制: 取上述 4 种药材粉末各 1 g, 加 90% 乙醇 30 mL, 回流提取<sup>[9]</sup>, 滤液稀释后并经离心处理, 取上清液作为供试品溶液备用; 再精密称取秦皮甲素、秦皮乙素对照品, 加流动相配成 0. 2 mg/mL 的溶液, 作为对照品溶液备用。

3. 3. 2 色谱条件: Waters Novapak C<sub>18</sub> 色谱柱(4. 6 mm × 250 mm, 4 μm); 流动相为乙腈-水(15 85); 室

表 2 秦皮与 3 种混淆品粉末的显微鉴别  
Table 2 Microscopic identification of powder of Cortex Fraxini and three confusable products

| 名称    | 部 位                                                         |                                      |                                                         |
|-------|-------------------------------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------------------------|
|       | 纤 维                                                         | 草酸钙结晶                                | 石细胞                                                     |
| 宿柱白蜡树 | 成束或散离, 壁极厚, 大多折断, 有的边缘微波状, 直径 15 ~ 60 μm, 纹孔不明显, 胞腔线形       | 草酸钙砂晶充塞于皮层、韧皮薄壁细胞及射线细胞, 颗粒状, 长约 3 μm | 较多, 成群或散在, 呈不规则短分枝状, 或类圆形、类方形, 直径 40 ~ 190 μm, 壁厚, 孔沟明显 |
| 秦岭白蜡树 | 晶纤维多, 大多成束, 纤维较长, 直径 35 ~ 75 μm, 壁极厚, 孔沟不明显, 胞腔线形           | 草酸钙方晶较多, 直径 10 ~ 34 μm               | 大多成群, 呈类方形、类纺锤形、类椭圆形, 壁厚, 孔沟明显, 直径 21 ~ 75 μm           |
| 毛白蜡树  | 较少, 成束或散离, 大多折断, 边缘微波状, 直径 15 ~ 60 μm, 壁厚, 表面有时可见不规则斜向或横向纹理 | 草酸钙砂晶众多, 颗粒状, 长约 3 μm, 含少量草酸钙方晶      | 较多, 大多成群, 呈类圆形、类方形、椭圆形, 直径 23 ~ 65 μm, 壁厚, 胞腔小          |
| 水曲柳   | 较多, 成束或散离, 直径 15 ~ 48 μm, 壁极厚, 表面有时可见横向纹理, 短纤维呈结节状          | 草酸钙砂晶多, 呈微细棱状颗粒状                     | 多, 成群或散在, 直径 32 ~ 106 μm, 壁厚者孔沟明显, 胞腔小, 壁薄者孔沟不明显, 胞腔大   |



a-对照品 b-宿柱白蜡树 c-秦岭白蜡树 d-毛白蜡树 e-水曲柳 1-秦皮甲素 2-秦皮乙素  
a-reference substances b-F. stylosa c-F. paxiana d-F. pennsylvanica e-F. mandshurica 1-aesculin 2-aesculetin  
图 2 秦皮及混淆品薄层色谱图

Fig. 2 TLC chromatogram of Cortex Fraxini and its confusable products  
温, 流速 1. 0 mL/min; 进样量 10 μL; 检测波长 348 nm。  
3. 3. 3 检测结果: 秦皮及混淆品均在 5. 233 min 左右出现一个色谱峰, 10. 633 min 左右除毛白蜡树之外均出现一个色谱峰。宿柱白蜡树在高效液相色谱

图上的吸收峰明显高于其余 3 种混淆品(图 3)。

表 3 秦皮与 3 种混淆品乙醇提取液的荧光对比鉴别

Table 3 Fluorescence identification of ethanol extrat of *Cortex Fraxini* and its three confusable products

| 名称    | 鉴别项 |             |
|-------|-----|-------------|
|       | 日光  | 紫外灯(365 nm) |
| 宿主白蜡树 | 碧蓝色 | 亮蓝紫色        |
| 秦岭白蜡树 | 无   | 淡蓝色         |
| 毛白蜡树  | 无   | 无           |
| 水曲柳   | 无   | 碧绿色         |

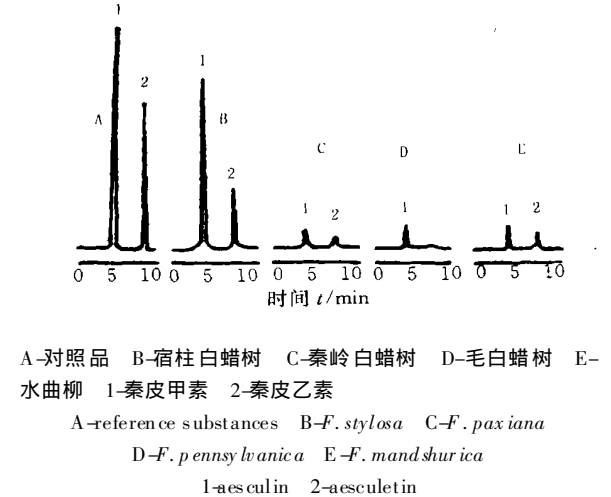


图 3 秦皮及混淆品 HPLC 图

Fig. 3 HPLC chromatograms of *Cortex Fraxini* and its confusable products

4 讨论

4.1 秦皮及 3 种混淆品均为同属植物,在显微鉴别中区别不明显,其中秦岭白蜡树的粉末特征的鉴别意义较大,它含有大量的晶纤维及草酸钙方晶,而其余植物之间显微特征差异较小。

4.2 在理化鉴别中,荧光反应显示宿主白蜡树是正

品。其乙醇提取液在日光下显碧蓝色荧光,在 365 nm 紫外灯下显亮蓝紫色荧光,而其余 3 种混淆品均无此荧光反应<sup>[4]</sup>,故可作为识别秦皮药材真伪的参考依据;在 TLC 鉴别中,毛白蜡树与宿主白蜡树化学成分有差别,因此不可混用。

4.3 秦皮及 3 种混淆品在高效液相色谱中能得到很好的区分,其中宿主白蜡树中秦皮甲素、秦皮乙素含量均高,药材质量较好,属正品;而现市场和民间使用的秦岭白蜡树、毛白蜡树、水曲柳其有效成分含量甚微,质量较差,说明作为秦皮药用的开发价值不高,不宜广泛入药。

References:

[1] WU J L, XIE Z W, Pharmacognostical studies on the Chinese drug Qin Pi (*Cortex Fraxini*) [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1982, 17(11): 854-861.

[2] *Ch P* (中国药典) [S]. 2000 ed. Vol. .

[3] FU P Y. *Clavis Plantarum Chinae Boreali-Orientalis*. (东北植物检索表) [M]. Beijing: Science Press, 1995.

[4] The Committee of Medicine Journal of Hua Shan. *Medicine Journal of Hua Shan* (华山药物志) [M]. Xi'an: Shaanxi Science and Technology Publishing House, 1983.

[5] Cheng Z Q, Meng M. Pharmacognostical identification of *Cortex Fraxini* and its fakements [J]. *Lishizhen Med Mater Med Res* (时珍国医国药), 2000, 11(6): 516-517.

[6] Kong J. The identification of *Cortex Fraxini* and fakements [J]. *Lishizhen Med Mater Med Res* (时珍国医国药), 2001, 12(9): 802.

[7] Xie G S, He L Q, Liu G H, et al. Identification of *Cortex Fraxini* Silk and *Juglans mandshruica*. Silk [J]. *Lishizhen Med Mater Med Res* (时珍国医国药), 1999, 10(9): 668-669.

[8] XU G J. *Microscopic Identification of Chinese Medicinal Materials Powder* (中药材粉末显微鉴定) [M]. 1st ed. Beijing: People's Medical Publishing House, 1986.

[9] Ji S, Wang K. Determination of fraxetin A and fraxetin B in *Cortex Fraxini* by HPLC [J]. *Chin Tradit Pat Med* (中成药), 1997, 19(10): 40-41.

[10] XU G J. *Species Systematization and Quality Evaluation of Commonly Used Chinese Traditional Drugs* (常用中药材品种整理和质量研究) [M]. South-China Edition, Volum . Fuzhou: Fujian Science & Technology Publishing House, 1995.

敬告读者

《中草药》杂志编辑部尚存部分过刊合订本,包括:1974-1975 年,1976 年,1979 年,1985~1994 年(80 元/年),1995~1997 年(110 元/年),1998 年(120 元),1999 年(135 元),2000 年(180 元),2001 年(200 元),2002 年(200 元);1996 年增刊(50 元),1997 年增刊(45 元),1998 年增刊(55 元),1999 年增刊(70 元),2000 年增刊(70 元),2001 年增刊(70 元),2002 年增刊(65 元)。欢迎来函来电订购,电话:(022)27474913 (022)23006821(传真)。