

标准研讨

中药珍珠层粉 X 射线衍射指纹图谱研究*

乔艺涵¹, 索亚然¹, 孟雪丹¹, 姬蕾¹, 张文婷¹, 陈龙²,
滕传震³, 赵崇军¹, 林瑞超^{1**}, 邹迪新^{4**}

(1. 北京中医药大学中药学院, 中药品质评价北京市重点实验室, 北京 100102; 2. 湖北南漳县人民医院, 南漳 441500;

3. 成都康弘制药有限公司, 成都 610036; 4. 中国中医科学院中药研究所, 北京 100700)

摘要 目的: 建立中药珍珠层粉 X 射线衍射指纹图谱, 为珍珠层粉质量评价提供新的方法。方法: 采用 X 射线衍射技术对珍珠层粉进行定性分析, 并对 21 批不同基原和产地的珍珠层粉进行评价。结果: 得到了 21 批珍珠层粉的 X 射线衍射图谱, 其中 18 批样品的衍射图谱几何拓扑特征基本一致, 利用这 18 批珍珠层粉的 X 射线衍射图谱, 建立中药珍珠层粉的 X 射线衍射指纹图谱, 并建立其对照图谱, 经过寻峰处理得到共有峰, 以夹角余弦法和相关系数法计算 18 批珍珠层粉 X 射线衍射图谱的相似度, 发现不同样品 X 射线衍射图谱具有较高的相似度, 而劣质珍珠层粉的 X 射线衍射图谱与正品存在显著差别。结论: X 射线衍射指纹图谱分析方法专属性强, 准确可靠, 可实现对中药珍珠层粉的鉴别和质量评价。

关键词: 珍珠层粉; X 射线衍射; 指纹图谱; 相似度; 质量评价

中图分类号: R 917

文献标识码: A

文章编号: 0254-1793(2019)05-0911-08

doi: 10.16155/j.0254-1793.2019.05.20

Study on X-ray diffraction and fingerprint of pearl stratum powder*

QIAO Yi-han¹, SUO Ya-ran¹, MENG Xue-dan¹, JI Lei¹, ZHANG Wen-ting¹,
CHEN Long², TENG Chuan-zhen³, ZHAO Chong-jun¹, LIN Rui-chao^{1**}, ZOU Di-xin^{4**}

(1. Traditional Chinese Medicine Quality Evaluation of the Key Laboratory of Beijing, School of Chinese Materia Medica, Beijing

University of Chinese Medicine, Beijing 100102, China; 2. People's Hospital of Nanzhang of Hubei Province,

Nanzhang 441500, China; 3. Chengdu Kanghong Pharmaceutical Co., Ltd., Chengdu 610036, China;

4. Institute of Chinese Meteria Medica, China Academy of Chinese Medical Sciences, Beijing 100700, China)

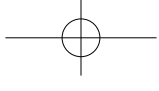
Abstract Objective: To establish the fingerprint of pearl stratum powder to provide a new method for evaluating the quality of pearl stratum powder. **Methods:** Qualitative analysis of pearl stratum powder was carried out by X-ray diffraction technology, and samples from different origins and habitats were evaluated. **Results:** Twenty-one samples of pearl stratum powder were X-ray diffracted. The geometrical and topological characteristics of eighteen samples were similar. The X-ray diffraction fingerprint and contrast map of pearl stratum powder were established.

* 国家中药标准化项目(ZYBZH-C-SC-54); 国家自然科学基金项目(81760837)

** 通信作者 林瑞超 Tel: 13701213488; E-mail: linrch307@sina.com

邹迪新 Tel: 13301080686; E-mail: zoudixin@163.com

第一作者 Tel: 18810821293; E-mail: 20160931843@bucm.edu.cn



According to the intensity of characteristic peaks in the X-ray diffraction pattern of pearl stratum powder, the similarity of different samples was calculated by cosine law and correlation coefficient method. pattern of pearl stratum powder, the similarities of different samples were calculated by cosine law and correlation coefficient method. After similarity calculation, the results showed that similarities of different samples were high. The X-ray diffraction patterns of inferior products were significantly different from those of genuine products. **Conclusion:** The X-ray diffraction fingerprint is specific and accurate, and can be used to evaluate pearl stratum powder.

Keywords: pearl stratum powder; X-ray diffraction; fingerprint; similarity degree; quality evaluation

珍珠和珍珠层粉药材都是名贵的中药材^[1]。珠母贝的贝壳包括最外层角质层、中层棱柱层以及内层珍珠层三部分^[2],珍珠层粉是由珠母贝的内层即珍珠层经加工制成的细粉^[3]。研究表明,珍珠层粉与珍珠粉同质同源,具有相同的化学成分和药理作用,且贝壳珍珠层和珍珠的化学成分相近,均由 95% 左右的碳酸钙和 5% 左右的有机质组成^[1]。珍珠层粉作为一味既为矿物药又为动物药的中药材,在临床上有许多应用,例如作为“珍珠层粉胶囊”的君药,作为“松龄血脉康”的重要组成部分,与百多邦一起联合治疗小儿重度红臀等。目前珍珠层粉并未被收入药典中,也没有完善的质量标准。X 射线衍射是指当某一物质进行 X 射线衍射时,该物质被射线照射而产生不同程度的衍

射现象。由于物质组成、分子构型、晶型的不同,决定该物质能够产生特有的衍射图谱,而只要这一物质的物质组成是恒定的,则其衍射图谱可以作为该物质的特征图谱^[4]。本研究将对珍珠层粉进行 X 射线指纹图谱的研究,为珍珠层粉的质量评价提供新的方法。

1 仪器与材料

1.1 样品

收集来自不同产地和基原的珍珠层粉,具体信息见表 1。S5-S6, S13-S16 号样品为公司途径收集, S18-S20 号样品收集自安国药材市场,收集时为干燥蚌体,委托当地工厂代为加工,其余样品均收集于当地珍珠养殖场,收集时均为新鲜或干燥蚌体,所有样品均经北京中医药大学中药学院中药鉴定系杨瑶珺教授鉴定。

表 1 珍珠层粉样品信息

Tab. 1 Sample information of Pearl Stratum Powder

批次 (batch)	基原 (origin)	产地 (habitat)	收购时间 (collecting time)
S1	三角帆蚌 (<i>Hyriopsis cumingii</i>)	浙江诸暨 (Zhuji, Zhejiang)	2017
S2	三角帆蚌 (<i>Hyriopsis cumingii</i>)	浙江诸暨江薄 (Jiangbo, Zhuji, Zhejiang)	2017
S3	三角帆蚌 (<i>Hyriopsis cumingii</i>)	浙江诸暨阮市 (Ruanshi, Zhuji, Zhejiang)	2017
S4	三角帆蚌 (<i>Hyriopsis cumingii</i>)	河南信阳罗山 (Luoshan, Xinyang, Henan)	2018
S5	三角帆蚌 (<i>Hyriopsis cumingii</i>)	广东澳珍药业 170802 批次 (Guangdong Aozhen Pharmaceutical Industry, lot No.170802)	2017
S6	三角帆蚌 (<i>Hyriopsis cumingii</i>)	广东澳珍药业 170902 批次 (Guangdong Aozhen Pharmaceutical Industry, lot No.170902)	2017
S7	马氏珍珠贝 (<i>Pinctada martensii</i>)	广东湛江 (Zhanjiang, Guangdong)	2017
S8	三角帆蚌 (<i>Hyriopsis cumingii</i>)	湖南常德 (Changde, Hunan)	2018
S9	三角帆蚌 (<i>Hyriopsis cumingii</i>)	浙江诸暨 (Zhuji, Zhejiang)	2018
S10	三角帆蚌 (<i>Hyriopsis cumingii</i>)	安徽黄山 (Huangshan, Anhui)	2018
S11	三角帆蚌 (<i>Hyriopsis cumingii</i>)	浙江诸暨 (Zhuji, Zhejiang)	2018
S12	三角帆蚌 (<i>Hyriopsis cumingii</i>)	浙江诸暨 (Zhuji, Zhejiang)	2018
S13	马氏珍珠贝 (<i>Pinctada martensii</i>)	北海国发海洋生物产业股份有限公司 (Beihai Guofa Marine Biological Industry Co., Ltd.)	2018
S14	马氏珍珠贝 (<i>Pinctada martensii</i>)	湛江海洋大学 (Zhanjiang Ocean University)	2018
S15	马氏珍珠贝 (<i>Pinctada martensii</i>)	湛江海洋大学 (Zhanjiang Ocean University)	2018
S16	马氏珍珠贝 (<i>Pinctada martensii</i>)	湛江海洋大学 (Zhanjiang Ocean University)	2018
S17	三角帆蚌 (<i>Hyriopsis cumingii</i>)	浙江诸暨阮市 (Ruanshi, Zhuji, Zhejiang)	2017
S18	马氏珍珠贝 (<i>Pinctada martensii</i>)	海南 (Hainan)	2018
S19	三角帆蚌 (<i>Hyriopsis cumingii</i>)	江西 (Jiangxi)	2018
S20	三角帆蚌 (<i>Hyriopsis cumingii</i>)	山东 (Shandong)	2018
S21	三角帆蚌 (<i>Hyriopsis cumingii</i>)	唐山 (Tangshan)	2018

1.2 仪器

Rigaku Ultima IV X 射线粉末衍射仪, MDI Jade 6.0; Origin9_64, SKT-JM1002 多用角磨机, DFY-C-500 大德药机, 砂轮, 研钵。

2 实验方法

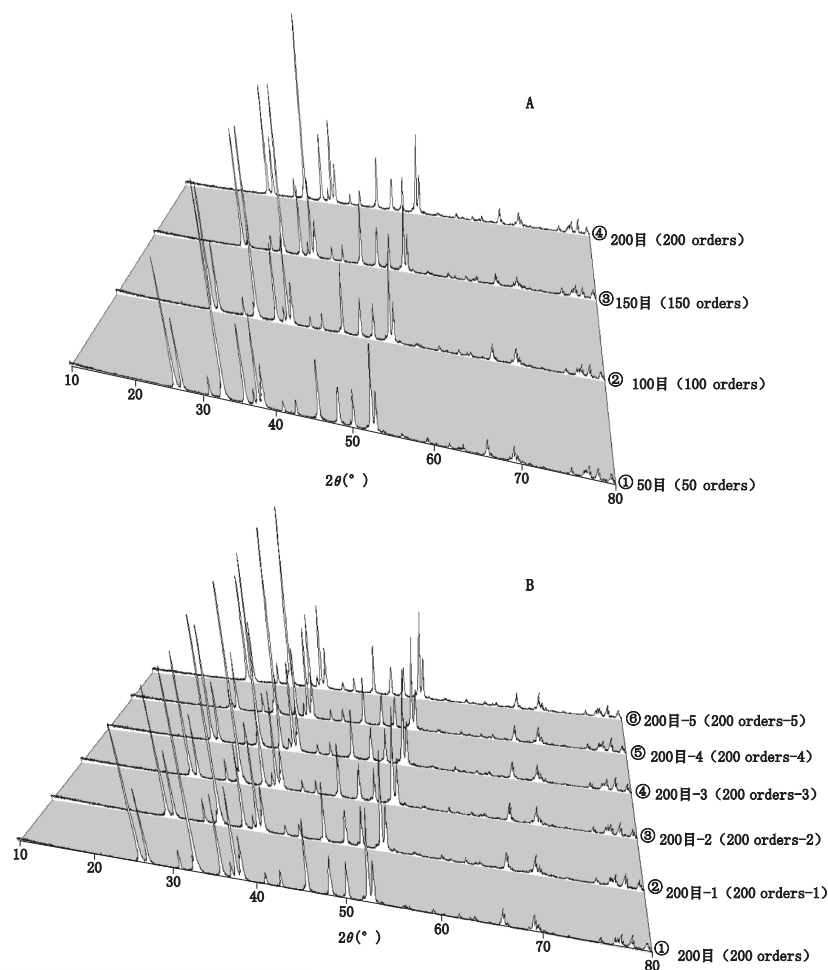
2.1 实验条件

扫描步长 0.02, 使用靶材 Cu, X 射线最大输出功率 ≥ 3 kW, 光管功率 ≥ 2 kW, 工作电压 40 kV, 电流 40 mA, 测试要求角度为 $10^{\circ}\sim 80^{\circ}$, 扫速 $5^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

2.2 测定方法

按照门摩西^[5]、沙拿利等^[6]及《福建省中药材标准》^[7]制取珍珠层粉的方法, 将采收到的蚌壳去除蚌肉, 在去离子水中洗刷干净, 干燥, 使用角磨机将贝壳的角质层和棱柱层去掉, 保留珍珠层, 用砂轮磨至“两面光”的状态, 将贝壳珍珠层放在药用粉碎机中进行粉碎, 严格控制粉碎机鼓风情况, 使粉碎机保

持在不发热的状态。取 S1 批次的珍珠层粉在玛瑙研钵中研细, 使其分别过 50、100、150、200 目筛, 分别进行测试, 测试结果如图 1 所示, 不同粒径的珍珠层粉得到的 X 射线衍射图谱完全一致, 说明珍珠层粉 X 射线衍射指纹图谱与珍珠层粉的粒径无关, 只与其物质组成有关。取在玛瑙研钵中研细且过 200 目筛的 S1 批次的珍珠层粉连续测定 6 次, 测试结果如图 1 所示, 连续测定 6 次的珍珠层粉得到 X 射线衍射图谱完全一致, 说明 X 射线粉末衍射仪具备良好的精密性。取各批次的珍珠层粉在玛瑙研钵中研细, 过 200 目筛, 所有实验样品送至北京理工大学分析测试中心进行测试, 具体测试流程为: 将细粉放入玻璃板的凹槽中, 用载玻片压紧细粉^[8], 采集实验数据, 导出 TXT 格式和 RAW 格式的文件, 利用 MDI Jade6.0 分析软件处理数据, 得到各批次 X 射线衍射图谱。



A. 不同粒径的 S1 批次样品 X 射线衍射 3D 图谱 (X-ray diffraction 3D atlas of sample S1 with different particle sizes) B. S1 批次样品连续测定 6 次的 X 射线衍射 3D 图谱 (six consecutive X-ray diffraction 3D atlas of sample S1)

图 1 珍珠层粉的粒径及仪器精密度的考察

Fig. 1 Investigation on the particle size of pearl stratum powder and precision of instrument

2.3 物相分析

应用 MDI Jade 6.0 分析软件处理数据, 将 21 批珍珠层粉在 2004 版 XRD-PDF 卡片库进行物相检索, 并对其进行对比^[9], 发现样品主要成分以文石结构为主, 其中样品 S1~S17 以及 S21 物相这 18 批样品的 X 射线衍射图谱基本一致; S18~S20 这 3 批珍珠层粉与其他衍射图谱的拓扑结构不一致, 并且 S18~S20 这 3 批珍珠层粉呈现暗灰色, 而样品 S1~S17 以及 S21 多呈现白色或者稍偏黄, 故推测 S18~S20 这 3 批样品为劣质珍珠

层, 其在加工过程中没有完全除去角质层和棱柱层。由此可知, 通过 X 射线衍射进行物相检索, 并对比其衍射图谱的拓扑结构, 可以区别珍珠层粉的微结构。

2.4 中药珍珠层粉 X 射线衍射指纹图谱建立

2.4.1 优质珍珠层粉与劣质珍珠层粉 X 射线衍射指纹 3D 图谱对比 使用 MDI Jade 6.0 处理得到 S1~S17 以及 S21 这 18 个批次的优质珍珠层粉及 S18~S20 这 3 个批次的劣质珍珠层粉的 X 射线衍射指纹 3D 图谱, 见图 2。

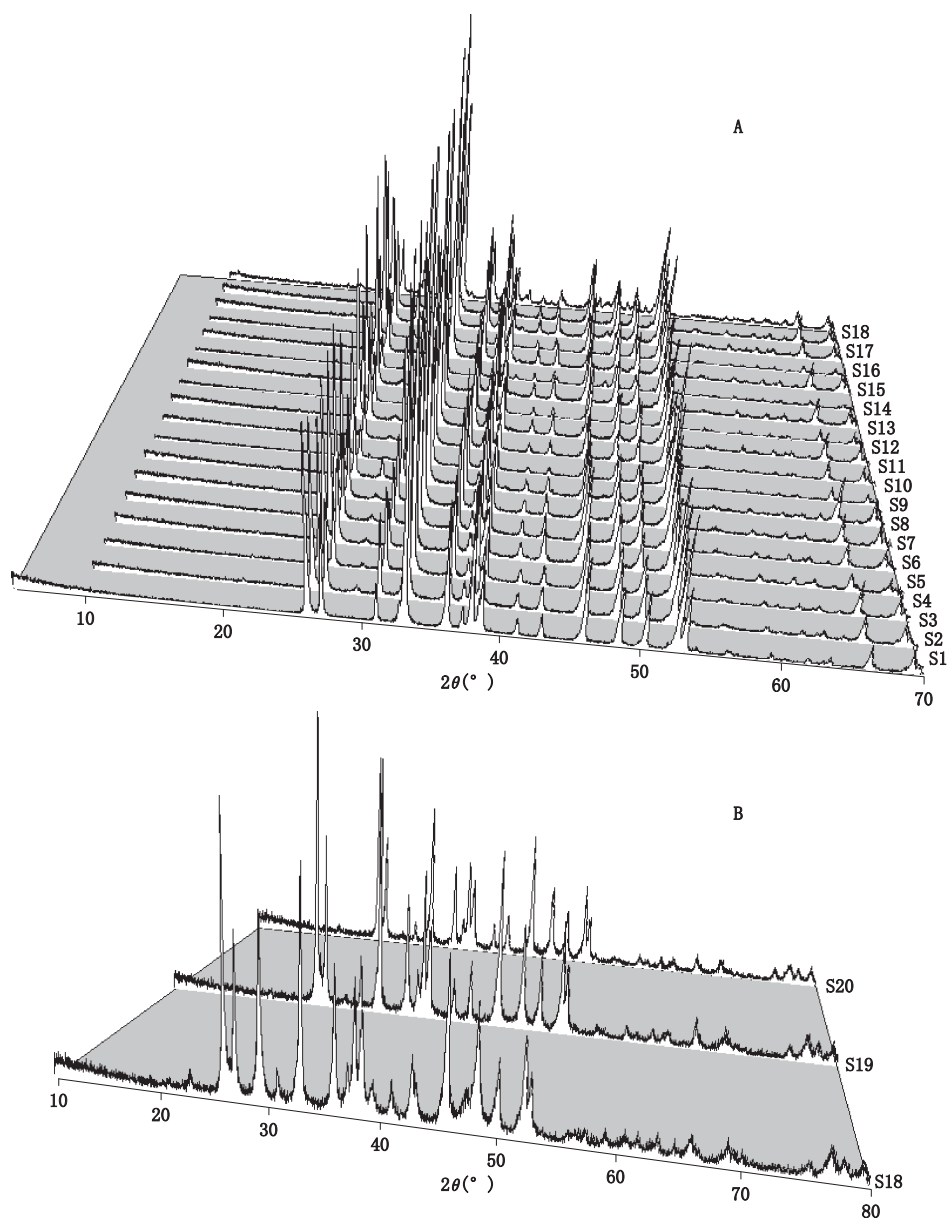
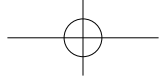


图 2 S1~S21 批次样品 X 射线衍射指纹 3D 图谱

Fig. 2 X-ray diffraction fingerprint 3D atlas of S1-S21 batch samples



2.4.2 平均数及中位数图谱的建立 利用 Origin9_64 软件,以 18 批优质珍珠层粉 X 射线衍射图谱中的峰平均值作图,得到平均数图谱(图 3-A);利用 Origin9_64 软件,以 18 批优质珍珠层粉 X 射

线衍射图谱中的峰值中位数作图,得到中位数图谱(图 3-B)。平均数图谱和中位数图谱将作为中药珍珠层粉 X 射线衍射指纹图谱的对照图谱^[10]。

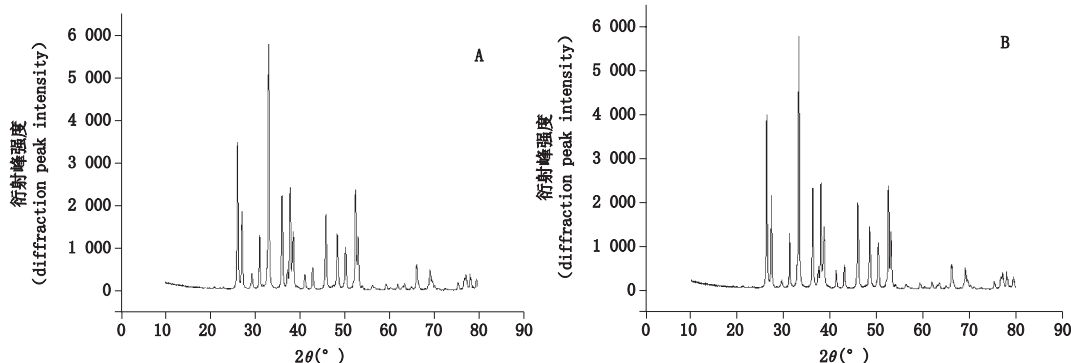


图 3 平均数(A)及中位数(B)指纹图谱

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of average value(A) and median value(B)

2.4.3 寻峰处理 使用 MDI Jade 6.0 对 21 个批次的珍珠层粉 X 射线衍射图谱进行寻峰处理。根据 Jade 6.0 使用手册,软件将按一定的数学计算方法来标定峰,只要符合这个条件的峰起伏都会判定为峰,而因为有些峰不是那么精确地符合这个条件,会被漏判,在寻峰处理之前应对图谱进行 1 次“平滑处理”,以减少 MDI Jade 6.0 对峰的误判。

2.4.4 共有峰的指认 将 21 个批次的样品 X 射线

衍射图谱及中位数和平均数图谱进行寻峰处理后,可以通过 MDI Jade 6.0 生成寻峰报告,根据寻峰报告得到各个峰的相对强度(I/I_0)。将中位数和平均数 X 射线衍射图谱与 S1~S17 以及 S21 批次的珍珠层粉 X 射线衍射图谱进行分析对比,选择其中相对强度(I/I_0) $\geq 3\%$ 的为共有峰,在对照图谱和 18 个批次中同时存在的共有峰共有 15 个。共有峰的峰位($2\theta^\circ$)和相对强度(I/I_0)见表 2。

表 2 共有特征峰的峰位(2θ)与相对强度值(I/I_0)

Tab. 2 The peak position (2θ) and relative intensity value (I/I_0) of common peaks

峰号 (peak No.)	2θ/ ^o	平均数 (average value)	中位数 (median value)	I/I ₀																	
				S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14	S15	S16	S17	S21
2	26.23	57.6	62	55.6	54.5	44.5	88.2	57.2	49.4	36	48.9	51.8	55.7	58.2	51.9	97.3	53.4	88.2	74.1	48	53.6
3	27.25	30	32.1	28.8	29.5	25.3	51.9	32.3	27.9	15.7	24.7	27.9	30.8	30.5	30.6	50.3	26.8	48.7	42	26	27
6	33.18	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
7	36.15	38	41.4	38.6	37.5	33.5	46.4	37.6	35.6	31.2	32.7	34.9	37.1	40.7	36.8	62.9	36.6	47.8	45.5	35.2	34.9
9	37.92	39.9	41.9	43.6	39.1	35.9	45.5	41.3	38.7	31.8	34.3	39.4	38.2	45.1	38.7	56.5	39.7	51.9	47.7	36.6	36.3
10	38.61	31.5	36.8	33.1	29.5	27.4	51.6	32.2	29.8	19.7	26.6	30.9	30.2	31.4	30.6	50.4	28.4	39.6	37.3	29.1	20.4
11	41.20	6.2	7.8	5.1	5.6	5.6	12.5	6.7	6.4	3.8	5	6.1	6.4	6.7	6.6	14.6	6	10.9	8.8	5.4	3.6
12	42.92	10	11.5	7.4	8.9	7.6	22.7	10.2	8.6	5.9	6.5	8.8	8.5	7.1	10.2	28.8	8.9	15.7	14.7	8.3	10.1
13	45.90	33.5	38.5	29.3	32.3	27.9	74.2	37	29.2	20.3	27.3	29.3	33.8	30.3	34.2	68.1	30.3	53.6	44.6	28.3	25.2
14	48.44	26.2	31.5	24.2	24	21.3	44.3	28.9	23.3	17.2	23.2	22.1	24.9	25	26.2	55.4	23.5	39.8	32.1	21	3.7
15	50.28	19	21.5	19.7	18.1	16.5	26.6	19.8	18.4	12.7	17.1	17.2	18.3	21.2	19	34.7	16.8	31.2	23.4	15.7	18.9
16	52.49	47.9	51.6	51	48.7	45.3	49.3	46.5	48	45.6	42.7	46.4	46.5	50	46.9	56.5	47	52.8	51.7	45.7	42.2
17	53.04	32.4	32.4	24.5	25.6	25.5	29.8	25.7	23.2	23.4	24.2	26	25.5	29.2	21.8	35.9	22.6	28.9	29.4	25.6	26.1
26	66.07	13.6	14.5	11.6	13.3	15.3	16.4	12.4	13.6	15.6	14.3	14.4	14.4	10.1	14.3	16.9	13	13.3	13.1	13.1	11.6
27	69.06	12.6	14	14.1	12.4	13.5	13.8	10	10.5	11.4	11.7	10.8	10.4	9.1	9.1	19.3	11.2	12.9	12	12.3	10.4

2.5 数据处理

采用 Excel 进行相似度的计算,采用 SPSS 20.0 社会科学统计软件对数据进行主成分分析及聚类分析。

3 结果

3.1 相似度评价

根据生成的平均数对照图谱和中位数对照图谱以

及各批次珍珠层粉的 X 射线衍射图谱峰位 (2θ) 和相对强度 (I/I_0), 采用相关系数法和余弦夹角法计算各批次样品 X 射线衍射图谱的相似度^[11-18], 结果见表 3。

表 3 珍珠层粉 X 射线衍射指纹图谱相似度计算结果

Tab. 3 The results of similarity evaluation on X-ray diffractor fingerprints of pearl stratum powder

批号 (batch No.)	平均数 (average value)		中位数 (median value)	
	余弦夹角 (cosine angle)	相关系数 (correlation coefficient)	余弦夹角 (cosine angle)	相关系数 (correlation coefficient)
S1	0.997 3	0.992 6	0.995 7	0.991 4
S2	0.998 8	0.997 1	0.996 7	0.994 3
S3	0.995 2	0.988 1	0.990 5	0.979 0
S4	0.964 3	0.883 4	0.974 4	0.907 1
S5	0.998 3	0.994 6	0.998 1	0.996 1
S6	0.997 0	0.992 5	0.994 1	0.988 3
S7	0.979 8	0.964 0	0.970 5	0.948 9
S8	0.996 0	0.992 6	0.991 5	0.985 7
S9	0.998 2	0.995 8	0.995 0	0.990 6
S10	0.998 8	0.996 9	0.997 1	0.995 1
S11	0.998 0	0.994 6	0.996 3	0.993 2
S12	0.997 0	0.991 3	0.995 7	0.990 6
S13	0.963 9	0.891 0	0.975 3	0.916 2
S14	0.997 5	0.994 6	0.994 7	0.991 5
S15	0.980 2	0.937 6	0.986 8	0.952 9
S16	0.992 4	0.977 3	0.995 8	0.985 3
S17	0.996 9	0.993 6	0.992 7	0.986 8
S18	0.917 7	0.739 8	0.929 2	0.765 9
S19	0.951 1	0.842 0	0.961 2	0.868 2
S20	0.918 5	0.737 1	0.932 4	0.770 4
S21	0.985 0	0.972 0	0.976 4	0.957 0

18 批优质珍珠层粉中, S4 批与平均数指纹图谱相比, 相关系数法的相似度为 0.883 4, 与中位数指纹图谱相比, 相关系数法的相似度为 0.907 0; S13 批珍珠层粉与平均数指纹图谱相比, 相关系数法的相似度为 0.891 0, 与中位数指纹图谱相比, 相关系数法的相似度为 0.916 1; 其他批次与对照图谱相比, 余弦夹角法和相关系数法的相似度均大于 0.930 0。劣质珍珠层粉 S18~S20 与对照图谱的相似度普遍较低, 最低相似度为平均数指纹图谱相关系数法, 只有 0.737 1, 且余弦夹角法计算所得相似度普遍比相关系数法计算所得相似度高, 以平均数对照图谱计算所得相似度普遍比中位数对照图谱计算所得相似度高。可见, 使用所指认的 15 个共有峰建立珍珠层粉的 X 射线衍射指纹图谱, 可以很好地区分优质珍珠层粉和劣质珍珠层粉。

3.2 指纹图谱聚类分析结果

根据 21 批珍珠层粉 X 射线衍射指纹图谱中 15 个共有峰的相对强度 (I/I_0), 将 21 份样品图谱中 15 个共有峰的峰面积值标准化, 组成 21×15 阶原始数据矩阵, 运用 SAS 分析软件, 采用离均差平方和法对珍珠层粉进行聚类分析^[19-20], 结果见图 4。

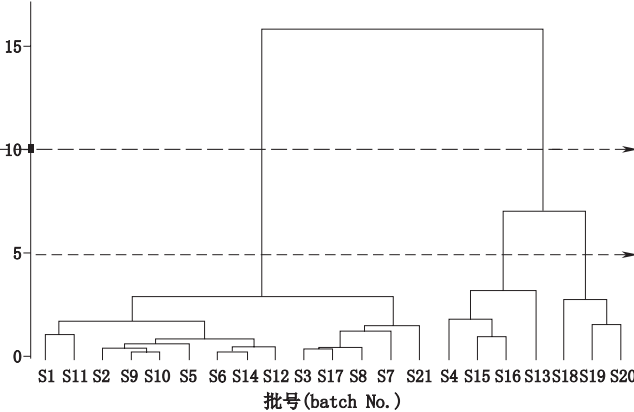


图 4 珍珠层粉 X 射线衍射指纹图谱聚类分析图

Fig. 4 The cluster analysis of X-ray diffractor fingerprint of samples

由聚类分析结果可知, 当距离为 5 时, S1~S3、S5~S12、S14、S17、S21 批次珍珠层粉分为一类, S4、S13、S15、S16 批次珍珠层粉分为一类, S18、S19、S20 批次珍珠层粉分为一类, 表明不同产地不同基源的珍珠层粉质量有差别, 即使是同一基源或者同一产地的珍珠层粉质量也存在一定的差异, 聚类分析的结果与相似度分析的评价结果保持一致。

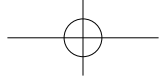
3.3 指纹图谱主成分分析结果

根据 21 批珍珠层粉 X 射线衍射指纹图谱中的 15 个共有峰的相对强度 (I/I_0), 运用 SPSS 20.0 社会科学统计软件对珍珠层粉 X 射线衍射指纹图谱进行 PCA 主成分分析, 求出相关矩阵的特征值和方差, 见表 4。取特征值大于 1 的主成分^[21], 共提取了 2 个主成分, 前 2 个因子的累计方差贡献率达到 86.387%, 故将前 2 个因子作为主成分, 可代表珍珠层粉 X 射线衍射指纹图谱共有峰的大部分信息^[22]。

表 4 主成分特征根值及方差贡献率

Tab. 4 Eigen value and total contribution rate of variance of principal components

主成分 (principal component)	特征根值 (eigen value)	方差贡献率 (contribution rate of variance)/%	累积方差贡献率 (contribution rate of cumulative variance)/%
1	8.769	58.46	58.46
2	4.189	27.927	86.387



根据主成分分析的结果,以样品编号为横坐标,不同样品对主成分的得分情况为纵坐标,得到 21 批珍珠层粉对 2 个主成分的排序坐标图,如图 5 所示。通过以上分析结果可以看出,对主成分 1(F1)呈现正相关的几个批次分别为 S4、S13、S15、S16、S18、S19、S20,其余批次对主成分 1 均呈现负相关;而 S18、S19、S20 以及 S21 对主成分 2(F2)呈现负相

关,其余批次均对主成分 2 呈现正相关。综上所述, S4、S13、S15、S16 与主成分 1 呈现正相关,与主成分 2 也呈现正相关;而 S18、S19、S20 与主成分 1 呈现正相关,与主成分 2 呈现负相关;其余批次均与主成分 1 呈现负相关,与主成分 2 呈正相关或者负相关。由此不仅可将不同微结构的珍珠层粉区分开来,更可以将劣质珍珠层粉与优质珍珠层粉区分开来。

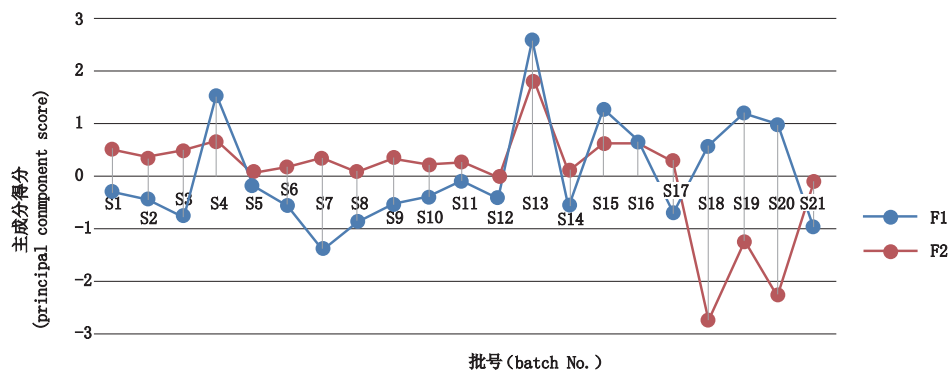


图 5 21 批珍珠层粉对 2 个主成分的排序坐标图

Fig. 5 Coordinate diagram of two principal components in 21 samples

将各特征向量中心化和标准化后,得到 21 批珍珠层粉主成分分析图,如图 6 所示。由珍珠层粉 X 射线衍射指纹图谱的主成分分析图可以明显看出,主成分分析的结果与相似度评价和聚类分析的结果保持高度一致。

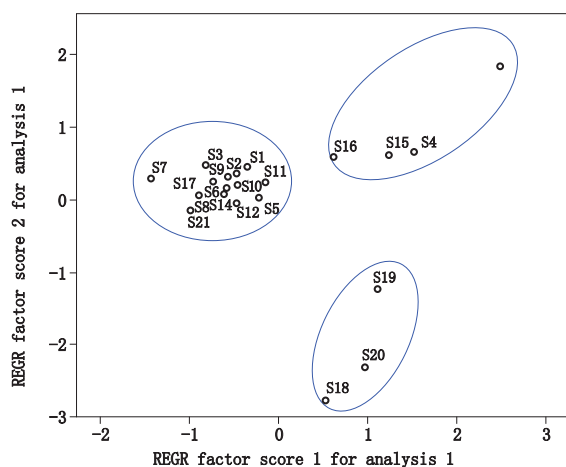


图 6 珍珠层粉 X 射线衍射指纹图谱主成分分析图

Fig. 6 The principal component analysis of X-ray diffraction fingerprint of samples

4 讨论

在中药指纹图谱的分析中,经常使用的分析方法有相似度评价、聚类分析和主成分分析等,由于中药指纹图谱具有整体性和模糊性的特点,单纯地使用 1

种分析方法不够全面且会引起歧义^[20]。本实验采用相似度评价、聚类分析和主成分分析等,从不同角度对不同产地和基源的珍珠层粉进行质量评价,不同的方法相辅相成,互相印证,为珍珠层粉的质量控制和优劣鉴别提供稳定可靠的依据。

本次研究通过对照图谱的建立,15 个共有峰的指认,采用余弦夹角和相关系数法进行相似度的评价,运用 SAS 进行聚类分析,采用 SPSS 进行主成分分析,建立了珍珠层粉 X 射线衍射指纹图谱,并把不同产地和基源的珍珠层粉区分开来。S1~S17 以及 S21 批次的珍珠层粉呈现白色或者米黄色,粉质光滑细腻,但在整体上分为两大类,说明不同产地和基源的珍珠层粉之间存在着一定差异。在 X 射线衍射指纹图谱中,S18~S20 样品与其他珍珠层粉存在明显差异,批号 S18~S20 的样品委托安国市场药材加工厂代为加工,其在加工过程中并未完全除去角质层和棱柱层,这说明加工时是否去除角质层和棱柱层对其品质有着显著的影响。以往对珍珠层粉优劣的判断大都通过外观判定,如 S18~S20 批次的珍珠层粉整体呈现暗灰色,为劣质珍珠层粉,但在药材市场上存在着改变劣质珍珠层粉的外观颜色等以次充好的情况,这种情况下仅仅通过外观无法进行判定,而中药珍珠层粉 X 射线衍射指纹图谱可以对此进行判断,准确地对珍珠层粉进行真伪优劣的鉴别,为珍珠层粉的质量评价提供合理有效的方法。

参考文献

- [1] 张刚生, 丁世磊, 贾太轩, 等. 珍珠及贝壳珍珠层文石的异常红外光谱特征[J]. 宝石和宝石学杂志, 2005, 7(3): 7
ZHANG GS, DING SL, JIA TX, *et al.* Abnormal infrared spectrum characteristics of aragonite from pearl and shell nacre[J]. J Gems Gemmol, 2005, 7(3): 7
- [2] 万欣娣, 任凤章, 刘平, 等. 贝壳珍珠层的研究现状[J]. 材料导报, 2006(10): 21
WAN XT, REN FZ, LIU P, *et al.* Research status of nacre shell[J]. Mater Guid, 2006(10): 21
- [3] 李成重, 刘午霞, 陈逸珺. 差示扫描量热法鉴别珍珠粉和珍珠层粉[J]. 中国药科大学学报, 1996(6): 61
LI CZ, LIU WX, CHEN YJ. Identification of pearl powder and pearl layer powder by differential scanning calorimetry[J]. J China Med Univ, 1996(6): 61
- [4] 高夏红. 中草药 XRD 指纹图谱方法学研究及中药 XRD 指纹图谱数据库建立[D]. 成都: 四川大学, 2005
GAO XH. Methodological Study on XRD Fingerprint of Chinese Herbal Medicine and Establishment of XRD Fingerprint Database of Chinese Herbal Medicine[D]. Chengdu: Sichuan University, 2005
- [5] 门摩西. 淡水珍珠层粉的制取及药用研究[J]. 动物学杂志, 1979(1): 38
MEN MX. Preparation and medicinal research of fresh water pearl layer powder[J]. J Zool, 1979(1): 38
- [6] 沙拿利. 浙江诸暨淡水珍珠和贝壳的结构及其粉末的鉴定研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2005
SHA NL. Structure and Powder Identification of Freshwater Pearls and Shells from Zhuji, Zhejiang[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2005
- [7] 福建省中药材标准[S]. 2006: 173
Standard of Traditional Chinese Medicine in Fujian Province[S]. 2006: 173
- [8] 赵翠, 张倩, 周平, 等. 煅硼砂 X 射线衍射指纹图谱研究[J]. 中华中医药杂志, 2012, 27(1): 207
ZHAO C, ZHANG Q, ZHOU P, *et al.* Study on X ray diffraction fingerprint of calcined borax[J]. Chin J Tradit Chin Med, 2012, 27(1): 207
- [9] 陈龙, 何博, 曾晓璇, 等. 矿物药阳起石 XRD Fourier 指纹图谱研究[J]. 世界科学技术-中医药现代化, 2015, 17(7): 1562
CHEN L, HE B, ZENG XX, *et al.* Fingerprint analysis of mineral medicine actinolite XRD fourier[J]. World Sci Technol Mod Tradit Chin Med, 2015, 17(7): 1562
- [10] 刘义. 中药指纹图谱库的建立及指纹图谱评价[D]. 吉林: 吉林大学, 2004
LIU Y. Establishment of Fingerprint Library and Evaluation of Fingerprints[D]. Jilin: Jilin University, 2004
- [11] 王丽娟, 刘训红, 丁玉华, 等. 麋鹿角的 X 射线衍射 Fourier 指纹图谱研究[J]. 中药材, 2009, 32(5): 667
WANG LJ, LIU XH, DING YH, *et al.* X ray diffraction Fourier fingerprint of elk horn[J]. Chin Med Mater, 2009, 32(5): 667
- [12] 韦建荣, 马银海. Excel 与中药色谱指纹图谱相似度计算[J]. 昆明师范高等专科学校学报, 2007, 29(4): 110
WEI JR, MA YH. Similarity calculation between excel and chromatographic fingerprint of traditional Chinese medicine[J]. J Kunming High Norm Coll, 2007, 29(4): 110
- [13] 傅兴圣, 刘训红, 林瑞超, 等. 磁石的 X 射线衍射 Fourier 指纹图谱研究[J]. 中成药, 2011, 33(10): 1652
FU XS, LIU XH, LIN RC, *et al.* Fourier fingerprint of magnets by X ray diffraction[J]. Chin Tradit Pat Med, 2011, 33(10): 1652
- [14] 詹雪艳, 史新元, 袁瑞娟, 等. 基于相似系统理论色谱指纹图谱相似度算法的研究[J]. 计算机与应用化学, 2013, 30(9): 1033
ZHAN XY, SHI XY, YUAN RJ, *et al.* Study on similarity algorithm of chromatographic fingerprints based on similarity system theory[J]. J Comp Appl Chem, 2013, 30(9): 1033
- [15] 孟庆华, 刘永锁, 蒋淑敏, 等. 色谱指纹图谱综合信息指数在中药质量控制中的应用研究[J]. 中国天然药物, 2004(6): 43
MENG QH, LIU YS, JIANG SM, *et al.* Application of comprehensive information index of chromatographic fingerprints in quality control of traditional Chinese medicine[J]. Chin J Nat Med, 2004(6): 43
- [16] 杨云. 中药指纹图谱数据处理技术的研究及应用[D]. 广州: 华南理工大学, 2007
YANG Y. Research and Application of Fingerprint Data Processing Technology of Chinese Medicine[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2007
- [17] 乔善磊, 朱臻宇, 王建军, 等. 中药指纹图谱相似度计算的规范化研究[J]. 第二军医大学学报, 2004, 25(10): 1114
QIAO SL, ZHU ZY, WANG JJ, *et al.* Standardization research on similarity calculation of fingerprint of traditional Chinese medicine[J]. Acad J Sec Mil Med Univ, 2004, 25(10): 1114
- [18] 詹雪艳, 史新元, 段天璇, 等. 色谱指纹图谱组合相似度的算法[J]. 色谱, 2010, 28(11): 1071
ZHAN XY, SHI XY, DUAN TX, *et al.* Algorithm for similarity of chromatographic fingerprints[J]. Chin J Chromatogr, 2010, 28(11): 1071
- [19] 崔建新, 崔建凤, 洪文学, 等. 基于多参数距离融合聚类原理建立中药标准指纹图谱的研究[J]. 高技术通讯, 2014, 24(1): 99
CUI JX, CUI JF, HONG WX, *et al.* Establishment of standard fingerprint of traditional Chinese medicine based on multi parameter distance clustering theory[J]. High Technol Commun, 2014, 24(1): 99
- [20] 杨冉冉, 姬蕾, 李二文, 等. 鸡血藤的 HPLC 指纹图谱及模式识别研究[J]. 中草药, 2017, 48(21): 4530
YANG RR, JI L, LI EW, *et al.* HPLC fingerprint and pattern recognition of *Caulis Caulis*[J]. Chin Tradit Herb Drugs, 2017, 48(21): 4530
- [21] 孙振球. 医学统计学[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2014: 330
SUN ZQ. Medical Statistics[M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 2014: 330
- [22] 徐柯心, 尹泽楠, 张文婷, 等. 鸡骨草 UPLC 指纹图谱研究[J]. 药物分析杂志, 2018, 38(1): 168
XU KX, YIN ZN, ZHANG WT, *et al.* UPLC fingerprint of *Herba galli*[J]. Chin J Pharm Anal, 2018, 38(1): 168

(本文于 2018 年 4 月 23 日收到)