

# 中药材山柰的 X 衍射 Fourier 图分析\*

吕 扬 郑启泰 章 菽 陈毓亨

(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** 每种中药材中均含有数十种乃至上百种成分,是一个多组分系统。X 衍射将提供一种既能反映中药材整体固有结构特征,又能表现来自其局部成分变化的图谱化与数值化的方法。它将在衍射空间中实现中药材的鉴定。考虑到中药材的品种、产地、生长年限、采集季节等物候因素的影响,本研究选择了不同产地和采集时间的植物药山柰与苦山柰的 6 个样品进行 X 衍射 Fourier 图分析。获得了可用于山柰与苦山柰鉴别的特征标记峰与衍射模糊图形。研究结果表明,X 衍射 Fourier 图分析法尚可用于性状与组织结构相似、化学成分相近的中药材的鉴别。

**关键词** 山柰;苦山柰;X 衍射;中药材

中药材的 X 衍射 Fourier 图是药材中所含各种成分的衍射谱的叠加,从整体上反映一般成分和主要成分的分布概况,从而可能提供较全面的有鉴别意义的数据。我们对贝母、茜草、山药、牛黄等中药材的 X 衍射 Fourier 图分析结果表明此法的广阔应用前景<sup>[1,2]</sup>。

山柰(*Kaempferia galanga* L.)为姜科植物,是著名中药,始载于明《本草品汇精要》(1503~1505),在我国至少有 500 年的应用历史。我国原不产山柰,药材来源依靠栽培。60 年代以来,在云南发现有野生山柰,并由中国医学科学院药物研究所陈毓亨教授鉴定,因其味略苦,取名为苦山柰(*Kaempferia marginata* Carey)。山柰与苦山柰在植物形态上可以区别,但药材的性状与显微特征十分相似,仅淀粉

粒形状和油细胞油粒之多寡稍有不同。在药材鉴别上十分困难,同时,它们都含有倍半萜,二萜,糖,蛋白,有机酸等,化学成分基本相似。根据对挥发油的 GC-MS 分析仅个别成分含量有差异<sup>[3]</sup>。在药材市场流通中山柰与苦山柰经常混淆。本文用粉末 X 衍射法,分析计算了山柰与苦山柰等 6 个样品的衍射 Fourier 图,成功地识别了山柰与苦山柰。

## 实 验 部 分

### 1 样品来源与处理

供 X 衍射实验用的 3 个山柰与 3 个苦山柰样品均由中国医学科学院药物研究所陈毓亨教授鉴定提供(表 1)。样品经初步处理后,粉碎成粉末,过 100 目筛。

**Tab 1 The sources and treatment of samples**

No (Fig)	Name and Scientific Name	Sources	Treatment
1# (1a)	<i>Kaempferia marginata</i> Carey	Yunnan Gengma, 1992	grind, sift(100)
2# (2a)	<i>Kaempferia galanga</i> L.	Yunnan Gueiping, 1993	grind, sift(100)
3# (2b)	<i>Kaempferia galanga</i> L.	Guangxi Huazhou, 1992	grind, sift(100)
4# (2c)	<i>Kaempferia galanga</i> L.	Yunnan Kunming, 1992	grind, sift(100)
5# (1b)	<i>Kaempferia marginata</i> Carey	Yunnan Gengma, 1981	grind, sift(100)
6# (1c)	<i>Kaempferia marginata</i> Carey	Yunnan Gengma, 1989	grind, sift(100)

## 2 X衍射实验

仪器 日本理学(Rigaku) D/max-Rc 粉末衍射仪。实验条件  $\text{CuK}_\alpha$  辐射, 管流 50 kV, 管压 80 mA, 扫描速度:  $8^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ , 扫描范围  $3 \sim 60^\circ$ 。

## 结 果

1 1#, 苦山柰, 图 1a 为其粉末衍射图。12 个特征标记峰为[以面间距  $d$  与特征峰相对强度  $I/I_0$  表示, 记为  $d(I/I_0)$ ]: 5.82(87), 5.40(83), 5.28(90), 5.15(100), 5.05(95), 4.97(90), 4.88(91), —, —, —, 3.83(81), —, 3.32(72), 3.25(53), —, —, 2.87(51), —, 2.62(49)。

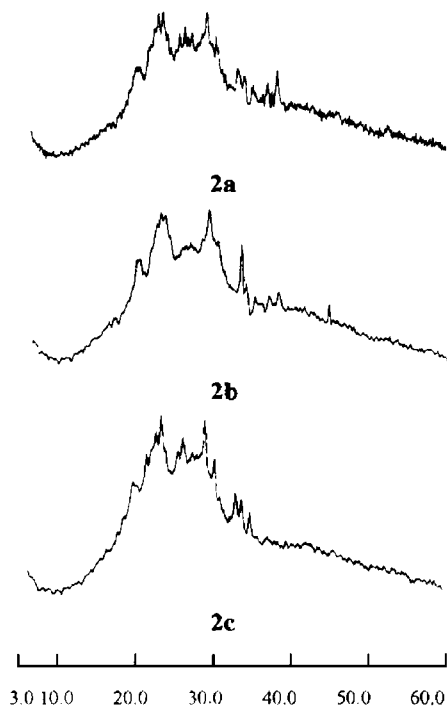


Fig 1 Powder X-ray diffraction pattern of *Kaempferia marginata* Carey.

3 3#, 山柰, 图 2b 为其粉末衍射图。27 个特征标记峰为: 7.45(42), 7.07(45), 6.15(59), 5.92(73), 5.76(73), 5.61(66), 5.37(79), 5.16(93), 5.03(98), 4.88(94), 4.74(83), 4.44(80), 4.34(82), 4.24(83), 4.22(81), 4.16(81), 4.13(80), 3.99(85), 3.86(100), 3.70(84), 3.35(83), 3.28(62), 3.17(56), 3.00

2 2#, 山柰, 图 2a 为其粉末衍射图。17 个特征标记峰为: 5.77(68), 5.33(81), 5.24(82), 5.14(91), 5.09(90), 5.01(99), 4.87(100), 4.41(88), 4.29(92)<sup>^</sup>, 4.13(88)<sup>^</sup>, 3.84(100), 3.69(87)<sup>^</sup>, 3.35(69), 3.25(64), 3.16(60)<sup>^</sup>, 2.99(62)<sup>^</sup>, 2.89(68)。

对照 1#, 2# 样品的衍射谱发现: 图 1a 特征标记峰中 11 个位置( $d$ )与 2a 一致, 而峰的相对强度( $I/I_0$ )不同, 表示 1# 样品中含量较高的成分与 2# 样品相同, 但含量不同, 二者不一致的 7 个特征峰(记为<sup>^</sup>)显示了成分的差异, 由此造成两幅图形几何拓扑形状的明显差别, 因此计算两者的衍射 Fourier 图形可以鉴别山柰与苦山柰。

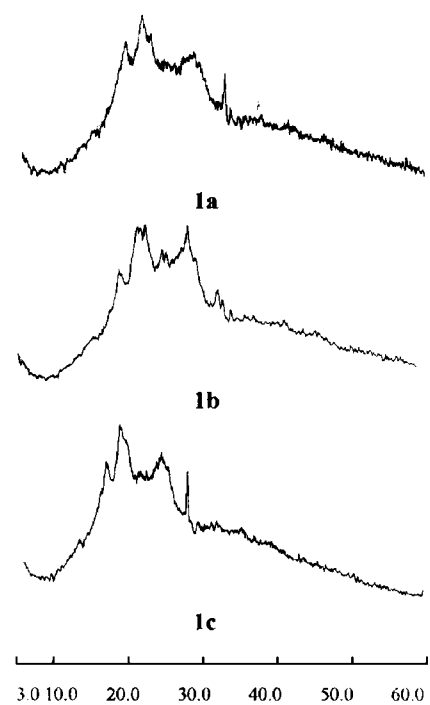


Fig 2 Powder X-ray diffraction pattern of *Kaempferia galanga* L.

(57), 2.89(58), 2.65(52), 2.45(53)。

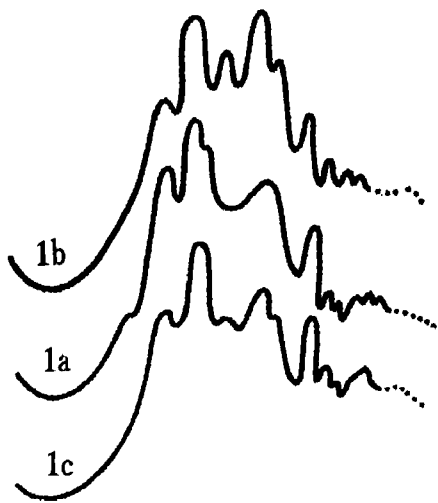
分析 2#, 3# 的衍射图谱(2a, 2b), 图形的差异主要集中在  $d$  值为 4.44 至 4.16Å 范围, 其余部分的特征峰  $d$  值一致, 但峰强度(即成分含量)有所变化, 中药材体系中的成分变化有一定的模糊性质, 因而可以由衍射图形(2a, 2b)构建出一幅相似的模糊图形(图 3b), 表示中药材

山柰共有的 Fourier 图形态特征。

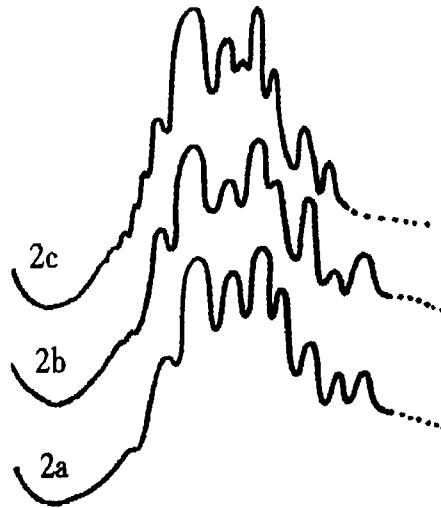
4 4#, 山柰, 图 2c 为其粉末衍射图。18 个特征标记峰为: 6.33(54), 5.91(70), 5.73(68), 5.38(82), 5.17(85), 5.05(92), 4.89(100), 4.75(85), 4.44(84), 4.31(90), 4.10(83), 4.01

(82), 3.86(98), 3.68(80), 3.59(64), 3.36(65), 3.28(63), 3.17(57)。

分析 3#, 4# 衍射图, 二者的特征标记峰位置一致, 但峰强度(成分含量)有所差异, 两者有相同的模糊图象(图 3b)。



3a *Kaempferia marginata* Carey



3b *Kaempferia galanga* L.

Fig 3 Diffraction fuzzy pattern of *Kaempferia marginata* Carey and *Kaempferia galanga* L.

5 5#, 苦山柰, 图 1b 为其粉末衍射图。25 个特征标记峰为: 6.36(57), 5.89(77), 5.75(73), 5.38(83), 5.16(99), 5.05(98), 4.91(100), 4.69(81), 4.44(87), 4.32(86), 4.20(82), 4.10(83), 3.99(88), 3.86(100), 3.71(83), 3.36(67), 3.29(62), 3.17(56), 3.01(53), 2.91(52), 2.60(51), 2.45(47), 2.36(46), 2.33(45), 2.14(39)。

分析表明, 5# 样品的特征标记峰模糊图形与 2#, (3#, 4#) 的模糊图一致性高于 1#, 这一结果可能是苦山柰样品在长期贮存(逾 16 年)后发生了成分的变化, 形成与山柰相似的衍射 Fourier 图; 或者是山柰与苦山柰植物的中间体, 正如生药研究中已经发现的自然界中存在的类似现象。

6 6#, 苦山柰, 图 1c 为其粉末衍射图。33 个特征标记峰为: 7.82(43), 6.18(67), 6.00(74), 5.87(82)\*, 5.759(77), 5.42(80)\*, 5.23(100)\*, 5.13(96)\*, 5.01(91)\*, 4.87(87)\*, 4.73(75), 4.64(75), 4.53(76), 4.45(75), 4.37

(74), 4.27(77), 4.15(73), 4.07(78), 4.01(82), 3.94(83), 3.88(86), 3.81(80)\*, 3.73(79), 3.35(77)\*, 3.17(51), 2.98(51), 2.90(52)\*, 2.63(48)\*, 2.48(44), 2.13(35), 2.01(32), 1.81(26), 1.72(21)。

分析表明, 6# 样品的特征标记峰中有 10 个(记为\*)与 1# 的一致, 而且两者的模糊图形(图 3a)相同。

## 讨 论

通过对 6 个样品的分析计算, 可以看出:

1 山柰与苦山柰样品分别有各自的衍射模糊图形。这一特点我们曾在山药、贝母的衍射图形中观察到<sup>[2]</sup>, 它表明由中药材所含全部成分形成的衍射 Fourier 叠加图形, 其几何拓扑性质反映存在于中药材中全部成分的整体特征, 并构成各自的模糊图象, 这一特征与中药材中各种化学成分因产地、物候等条件所限、事实上不可能完全重复再现而致的化学成分的起伏是吻合的。它同时表现了诸化学成分的模糊(涨落)

性质。因此,可以利用衍射 Fourier 模糊图形鉴别中药材。本实验结果确定 2#, 3#, 4# 样品为山柰, 1#, 6# 样品为苦山柰, 5# 样品则介于两者之间, 但更趋向于山柰, 其原因有待于进一步研究。

2 按照山柰与苦山柰的衍射特征标记峰与模糊图形可以获得以定量数值 $[d(I/I_0)]$ 与图形拓扑 2 个因素鉴定中药材的方法, 若以中药材化学成分的研究工作为基础, 采用内标法(数种

化学成分), 同样还可以利用衍射图形给出中药材的质量检测指标。

### 参 考 文 献

- 1 吕扬, 郑启泰, 吴楠, 等. 中药材 X-射线衍射图谱研究. 药学报, 1997, **32**: 193
- 2 吕扬, 郑启泰, 等. 中药材牛黄的 X 衍射全谱分析. 中国医学科学院院报, 1997, **19**: 331
- 3 吴润, 吴峻松, 等. 中药材, 1994, **17**: 27

## X-RAY DIFFRACTION FOURIER PATTERN ANALYSIS OF THE CHINESE MATERIA MEDICA "SHANNAI" (*KAEMPFERIA GALANGA* L.)

Lu Yang(Lu Y), Zheng Qitai(Zheng QT), Zhang Shu(Zhang S) and Chen Yuheng(Chen YH)

(*Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Medical Sciences  
and Peking Union Medical College, Beijing 100050*)

**ABSTRACT** Every Chinese materia medica consists of dozens of ingredients. It is a multiingredient system. X-ray diffraction provides a way to determine Chinese materia medica in diffraction space which can reflect the general structural characteristics of Chinese materia medica and quantitative changes of partial ingredients. Considering the influence of varieties, growing places, growing periods, collecting seasons and other phenological factors, we selected 6 samples of *Kaempferia galanga* L. and *Kaempferia marginata* Carey, collected in different seasons from different growing places for X-ray diffraction Fourier Pattern Analysis. We have obtained characteristic peaks and diffraction fuzzy figures for distinguishing purposes. The result shows that X-ray diffraction Fourier Pattern Analysis can be used for distinguishing Chinese materia medica with similar shape and properties, similar tissue texture or similar chemical composition.

**KEY WORDS** *Kaempferia galanga* L.; *Kaempferia marginata* Carey; X-ray diffraction; Chinese materia medica