

# 珍珠粉的 X-射线衍射 Fourier 指纹图谱分析

王勇<sup>1</sup>, 韩墨<sup>1</sup>, 葛尔宁<sup>2</sup>, 马强<sup>2</sup>, 周大兴\*

(1. 浙江中医药大学 药学院, 杭州 310053;

2. 浙江中医药大学 分析测试中心, 杭州 310053)

**[摘要]** 目的:建立粉末 X-射线衍射 Fourier 指纹图谱法鉴定珍珠粉的分析方法。方法:采用 X-射线衍射法对药用珍珠及市售珍珠粉进行分析鉴定,分别获得了其 Fourier 指纹图谱及特征标记峰,以药用珍珠为标准对各组市售珍珠粉进行相似度计算。结果:通过 X-射线衍射法分析,表明除 3<sup>#</sup>和 6<sup>#</sup>外,其余几种市售珍珠粉与标准药用珍珠粉均有不同程度的差别。结论:X-射线衍射 Fourier 指纹图谱法可简便、快捷、直观的对珍珠粉进行真假鉴别,能以图形与数据实现对珍珠粉的质量控制,X-射线衍射法是一种较好的珍珠粉质量控制及鉴定的方法。

**[关键词]** X-射线粉末衍射;指纹图谱;珍珠粉

**[中图分类号]** R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2011)20-0105-04

## Identification of Fourier Finger Pattern on Pearl Powder by XRD

WANG Yong<sup>1</sup>, HAN Mo<sup>1</sup>, GE Er-ning<sup>2</sup>, MA Qiang<sup>2</sup>, ZHOU Da-xing\*

(1. College of Pharmaceutical, Zhejiang Chinese Medical University, Hangzhou 310053, China;

2. Analytical Testing Center, Zhejiang Chinese Medical University, Hangzhou 310053, China)

**[Abstract]** **Objective:** To provide a XRD method to identify the pearl powder. **Method:** Analysis method of XRD was used to identify some pearl powders and get finger pattern of pearl powder, and then to calculate similarity in these pearl powders. **Result:** Through the analysis method of XRD, some pearl powders except 3<sup>#</sup> and 6<sup>#</sup> from market were different comparing to medical pearl powder. **Conclusion:** The XRD method is a fast and convenient way to identify the pearl powder, the method can be used in pearl powder identification and quality controlling.

**[Key words]** XRD; finger-pattern; pearl powder

珍珠粉是用三角帆蚌 *Hyriopsis cumingii*、褶纹冠蚌 *Cristaria plicata*、马氏珠母贝 *Pinctada martensii* 等贝类动物所产珍珠,磨制而成的粉状物,呈白色或灰白色,有珍珠特殊腥味。具有增强免疫力、补充钙质、改善睡眠、治疗溃疡、养肝明目、辅助降压等功效<sup>[1]</sup>。

当今药品市场出售的珍珠粉造假现象十分普遍,许多违法厂商以珍珠层粉、滑石粉、甚至面粉等冒充药用珍珠粉出售,不仅造成了药品市场的混乱,而且严重影响了消费者的健康。对珍珠粉的真伪鉴

别通常只是采用性状鉴别和理化鉴别<sup>[2]</sup>,这些方法都不能准确的鉴定药用珍珠粉的真伪。郑笑为等<sup>[3]</sup>人对于珍珠的 X 射线衍射谱图进行过相关的研究,但是对于药用珍珠粉的鉴别还需要进一步的探讨。笔者以此为出发,利用 X 射线粉末衍射法(X-ray diffraction, XRD)鉴定常用珍珠粉的真伪,X 射线粉末衍射法在鉴别中药方面具有快速、简便、易行、准确、图谱信息量大和指纹性强的特点<sup>[4]</sup>,利用这些特点为其进一步建立质量标准提供基础。

### 1 材料

**1.1 药材** 药用珍珠采集于浙江诸暨山下湖,并由浙江中医药大学中药资源与鉴定实验室陈孔荣教授鉴定,中成药珍珠粉分别购于杭州市不同药店,过 200 目筛,作为待测样品。其样品编号、产地等相关

**[收稿日期]** 20110322(002)

**[通讯作者]** \*周大兴,博士生导师, E-mail: zdx205@163.com

信息见表 1。

表 1 珍珠粉样品信息

No.	衍射图号	名称	产地
1-1	1-a	药用珍珠	浙江
1-2	1-b	药用珍珠	浙江
2-1	2-a	纳米珍珠粉	浙江诸暨
2-2	2-b	面膜珍珠粉	江苏苏州
2-3	2-c	太湖珍珠粉	江苏常熟
2-4	2-d	超细珍珠粉	江苏尚湖
2-5	2-e	纳米珍珠粉	江西鄱阳湖
2-6	2-f	自然珍珠粉	浙江湖州

**1.2 仪器与条件** 使用 XRD-7000 型粉末 X-射线衍射仪(日本岛津公司)收集衍射数据。测试条件:管压 40 kV,管流 30 mA,Cu 靶,衍射宽度 DS = SS = 1°,RS = 0.3 mm,扫描速度 2.000(d·min<sup>-1</sup>),扫描范围 10°~80°。

## 2 结果与相似度分析

**2.1 实验结果** 2 种药用珍珠 XRD 谱图见图 1。6 种实验用珍珠粉 XRD 谱图见图 2。实验数据以晶面间距 d 和相对强度 I/I<sub>0</sub> 表示。

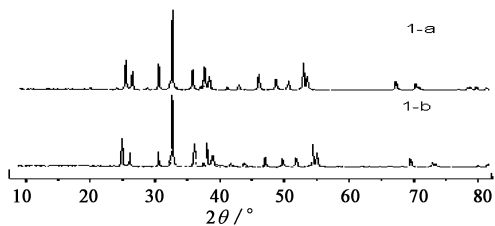


图 1 药用珍珠的 X-射线衍射 Fourier 图谱

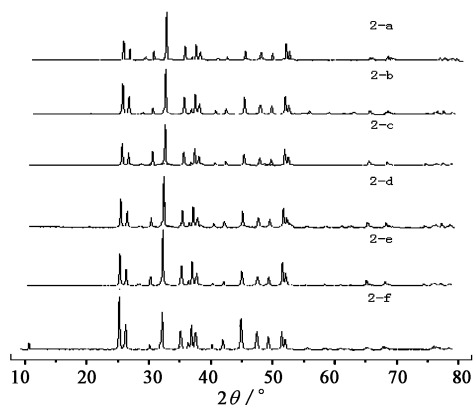


图 2 珍珠粉的 X-射线衍射 Fourier 图谱

图 1 为两种药用珍珠的 XRD 衍射图,其几何拓扑型规律一致,共有 19 个共有峰,取其平均值为: 3.398 85/36, 3.275 11/21, 2.735 15/5, 2.703 07/

100, 2.410 48/4, 2.342 29/9, 2.330 79/16, 2.189 25/4, 2.106 33/7, 1.977 68/22, 1.880 24/13, 1.815 52/13, 1.743 92/41, 1.735 64/4, 1.726 75/21, 1.356 0/9, 1.351 79/3, 1.237 11/3, 1.224 74/6。以此 19 个数值作为珍珠粉的评价标准。

图 2 为 6 种不同厂家不同产地珍珠粉的 XRD 指纹图谱,分别找出 6 种珍珠粉的特征标记峰,并与药用珍珠的特征峰进行比较,其与药用珍珠共有峰用 \* 表示。

2-a: 3.399 12/43\*, 3.275 28/23\*, 2.874 20/20, 2.703 77/100\*, 2.487 24/31, 2.410 94/5\*, 2.374 46/35, 2.343 46/8\*, 2.330 61/17\*, 2.190 54/5\*, 2.106 49/7\*, 1.978 01/24\*, 1.880 24/14\*, 1.815 60/14\*, 1.744 27/41\*, 1.727 14/21\*, 1.414 27/10, 1.360 09/8\*, 1.237 24/4\*, 1.224 93/6\*, 1.206 41/3, 1.109 16/4。

2-b: 3.397 39/65\*, 3.304 51/3, 3.274 06/35\*, 2.873 31/12, 2.731 50/7\*, 2.702 97/100\*, 2.675 94/3, 2.502 15/4, 2.486 23/38, 2.410 09/8\*, 2.373 60/45, 2.341 11/14\*, 2.330 61/22\*, 2.190 17/7\*, 2.106 12/11\*, 1.990 27/3, 1.977 42/38\*, 1.967 39/3, 1.880 02/21\*, 1.815 28/20\*, 1.744 04/44\*, 1.736 09/5\*, 1.727 01/22\*, 1.414 09/8, 1.360 12/8, 1.351 86/3\*, 1.261 26/3, 1.240 67/3, 1.237 28/5\*, 1.224 91/6\*, 1.206 10/5, 1.189 62/3, 1.170 95/3, 1.109 34/4

2-c: 3.388 78/36\*, 3.265 70/20\*, 2.866 89/25, 2.729 88/4\*, 2.697 88/100\*, 2.671 28/3, 2.481 92/29, 2.406 19/5\*, 2.369 92/34, 2.336 43/10\*, 2.327 13/16\*, 2.186 88/4\*, 2.102 77/7\*, 1.974 82/22\*, 1.877 86/14\*, 1.813 18/13\*, 1.742 08/42, 1.724 88/20\*, 1.413 09/12, 1.359 18/9\*, 1.350 99/3\*, 1.236 48/3\*, 1.224 17/5\*, 1.205 79/3, 1.108 76/4。

2-d: 3.413 98/3, 3.416 42/52, 3.254 35/28, 2.857 62/18, 2.721 80/4\*, 2.689 54/100\*, 2.663 56/3, 2.475 07/35, 2.399 65/6, 2.363 70/42, 2.334 10/9\*, 2.321 36/20\*, 2.181 77/5\*, 2.098 03/7\*, 1.970 94/29\*, 1.962 56/4\*, 1.874 03/17\*, 1.809 82\*/17, 1.738 94/46\*, 1.722 00/23\*, 1.411 08/10, 1.357 36/9\*,

1.349 46/3<sup>\*</sup>, 1.241 76/3<sup>\*</sup>, 1.239 03/3<sup>\*</sup>, 1.235 28/4<sup>\*</sup>, 1.222 77/7<sup>\*</sup>, 1.204 42/4。

2-e: 3.397 16/52<sup>\*</sup>, 3.273 38/28<sup>\*</sup>, 2.872 39/18, 2.729 88/6<sup>\*</sup>, 2.702 42/100<sup>\*</sup>, 2.677 96/4, 2.499 46/5, 2.485 67/32, 2.409 46/6<sup>\*</sup>, 2.373 50/39, 2.339 94/13<sup>\*</sup>, 2.330 61/19<sup>\*</sup>, 2.189 85/6<sup>\*</sup>, 2.105 77/11<sup>\*</sup>, 1.977 35/33<sup>\*</sup>, 1.879 99/20, 1.815 18/17<sup>\*</sup>, 1.743 85/41<sup>\*</sup>, 1.736 09/5<sup>\*</sup>, 1.726 72/21<sup>\*</sup>, 1.414 01/10, 1.360 07/8<sup>\*</sup>, 1.351 44/3<sup>\*</sup>, 1.261 66/3, 1.243 41/3, 1.237 02/4<sup>\*</sup>, 1.224 90/6<sup>\*</sup>, 1.206 23/4, 1.179 85/3, 1.109 10/4。

2-f: 7.537 46/9, 4.266 81/3, 3.389 82/100<sup>\*</sup>, 3.265 76/52<sup>\*</sup>, 2.868 39/10, 2.741 26/3<sup>\*</sup>,

2.728 26/9<sup>\*</sup>, 2.698 63/77<sup>\*</sup>, 2.482 32/38, 2.404 10/12<sup>\*</sup>, 2.370 44/52, 2.331 97/32<sup>\*</sup>, 2.187 71/12<sup>\*</sup>, 2.103 07/23<sup>\*</sup>, 1.986 97/8, 1.974 92/73, 1.963 36/6, 1.877 59/37<sup>\*</sup>, 1.812 95/27<sup>\*</sup>, 1.755 30/3, 1.742 67/39<sup>\*</sup>, 1.725 54/22<sup>\*</sup>, 1.557 44/5, 1.497 79/4, 1.465 20/5, 1.413 57/7, 1.410 16/4, 1.403 69/4, 1.359 73/6<sup>\*</sup>, 1.261 13/6, 1.243 41/4<sup>\*</sup>, 1.238 58/7<sup>\*</sup>, 1.224 56/6<sup>\*</sup>, 1.205 79/6<sup>\*</sup>, 1.188 56/5, 1.170 08/6。

**2.2 相似度分析** 为了更好的比较市售珍珠粉与药用珍珠的区别,对 6 种珍珠粉进行相似度计算,以药用珍珠的相关系数为 1,其他样品与其相比,计算结果见表 3。

表 3 珍珠粉的相似度计算(1<sup>#</sup>,2<sup>#</sup>等是与 2-a,2-b 等相对应)

No.	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>	5 <sup>#</sup>	6 <sup>#</sup>	7 <sup>#</sup>
1	3.398 55	3.399 12	3.397 39	3.388 78	0	3.397 16	0
2	3.275 11	3.275 28	3.274 06	3.265 2	3.254 35	3.273 38	3.265 76
3	2.735 15	0	2.731 50	0	2.721 80	2.729 88	2.728 26
4	2.703 07	2.703 77	2.702 97	2.697 78	2.689 54	2.702 42	2.698 63
5	2.410 48	2.410 94	2.410 09	0	0	2.409 46	2.404 1
6	2.342 29	2.343 46	2.341 11	0	0	2.339 94	0
7	2.330 79	2.330 61	2.330 61	2.336 43	2.334 10	2.330 61	2.331 97
8	2.189 25	2.190 54	2.190 17	2.186 88	2.181 77	2.189 85	2.187 71
9	2.106 33	2.106 49	2.106 12	2.102 77	2.098 03	2.105 77	2.103 07
10	1.977 68	1.978 01	1.977 42	1.974 82	1.970 94	1.977 35	1.974 92
11	1.880 24	1.880 26	1.880 02	1.877 86	1.874 03	1.879 99	1.877 59
12	1.815 52	1.815 6	1.815 28	1.813 18	1.809 82	1.815 18	1.812 95
13	1.743 92	1.744 27	1.744 04	1.742 08	0	1.743 85	1.742 67
14	1.735 64	0	1.736 09	0	1.738 94	1.736 09	0
15	1.726 75	1.727 14	1.727 01	1.724 88	1.722 00	1.726 72	1.725 54
16	1.359 95	1.360 09	1.360 12	1.359 18	1.357 36	1.360 07	1.359 73
17	1.351 79	0	1.351 86	1.350 99	1.349 46	1.351 44	0
18	1.237 11	1.237 24	1.237 28	1.236 48	1.235 28	1.237 02	1.238 58
19	1.224 74	1.224 93	1.224 91	1.224 17	1.222 77	1.224 90	1.224 56
相关系数	1	0.6	0.9	0.39	0.17	0.9	0.3

### 3 讨论

目前采用 X-射线衍射鉴定非植物类中药材的研究和报道较多,例如动物类牛黄<sup>[5]</sup>、麝鹿角<sup>[6]</sup>以及矿物类紫石英<sup>[7]</sup>、石膏<sup>[8]</sup>等,结果表明 X 射线衍射提供一种既能反映中药材整体固有结构特征,又

能表现来自其局部变化的图谱化与数值化的方法。同时对实验用样品处理不需要化学溶剂的介入,只需进行物理加工,从而保持了中药样品原来的状态,能反映中药原有状态下所含各种化学组分的分子结构的整体特征,对于粉末中药是一种无损的中药鉴

定方法。

通过表 3 相似度计算结果可知,所选实验用珍珠粉中成分差别较大,其中 2<sup>#</sup>,4<sup>#</sup>,5<sup>#</sup>,7<sup>#</sup>与药用珍珠差别明显,表明这 4 种珍珠粉与标准药用珍珠粉在质量和成分存在明显差别,但其峰形相似,仍有一定的吻合度,说明部分成分相同。而 3<sup>#</sup>和 6<sup>#</sup>成分与药用珍珠粉基本相同,说明其原料药材来源可靠性及生产工艺的可行性。经计算获得此 2 种珍珠粉 X-射线衍射特征标记峰均值共 19 个,以晶面间距 d 表示:3.397 28, 3.273 7, 2.730 7, 2.702 7, 2.409 8, 2.340 5, 2.330 6, 2.190 0, 2.105 9, 1.977 4, 1.880 0, 1.815 2, 1.743 9, 1.736 1, 1.726 7, 1.360 1, 1.351 7, 1.237 2, 1.224 9。可以作为鉴定珍珠粉质量的标准特征峰。

通过对几种随机挑选的市售珍珠粉 XRD 相似度计算结果分析,除了 3<sup>#</sup>和 6<sup>#</sup>外,其余几种都存在着不同程度的造假行为,这可能由于原料药用珍珠价格较高,一些厂家为牟取暴利,以相对便宜的贝类外壳等相似物磨粉冒充珍珠粉出售。由于其表观性状与珍珠粉极其相似不易鉴别,所以本次实验通过粉末 X-射线衍射 Fourier 指纹图谱法研究药用珍珠与珍珠相似度。结果表明,X-射线衍射 Fourier 指纹

图谱法可简便、快捷、直观的对珍珠粉进行真假鉴别,能以图形与数据实现对珍珠粉的质量控制,说明 X-射线衍射法是一种很好的珍珠粉质量控制及鉴定的方法。

### [参考文献]

- [1] 中国药典.一部[S].2000:185.
- [2] 陈严.珍珠及其伪品的鉴别[J].中医药临床杂志,2005,17(6):615.
- [3] 郑笑为,张继,马双成,等.中药材珍珠的 X 衍射 Fourier 谱研究[J].药物分析杂志,1999,19(4):246.
- [4] 汤迎爽,戴兴凌,康阿龙,等.粉末 X 射线衍射在中药鉴定研究中的现状与展望[J].时珍国医国药,2001,12(8):744.
- [5] 吕扬,郑启泰,吴楠,等.中药材牛黄的 X 衍射全谱分析[J].中国医学科学院学报,1997,19(5):331.
- [6] 宋建平,王丽娟,刘训红,等.麋鹿角的 X 射线衍射 Fourier 指纹谱分析[J].江苏中医药,2009,41(6):50.
- [7] 刘安一,钱进夫.用 X 射线分析法对中药紫石英的研究[J].中成药,1998,20(12):32.
- [8] 董雯雯,刘小平.石膏的 X 射线衍射鉴定研究[J].中药材,2007,30(12):1517.

[责任编辑 蔡仲德]

---

## 简 讯

据中国高等学校自然科学学报研究会、中国科学技术期刊编辑学会 2009 年统计结果报道,2008 年《中国实验方剂学杂志》登载的学术论文中,有 224 篇被美国化学文摘(CA)收录,标志着《中国实验方剂学杂志》已成为 CA 在国内的主要统计源期刊之一,也标志着该杂志的学术水平又迈上了一个新台阶。

在此,谨向热心于《中国实验方剂学杂志》审稿、组稿工作的人员表示衷心感谢,向各学术论文作者对《中国实验方剂学杂志》工作支持表示诚挚谢意!