文章编号:1674-7054(2018)01-0076-05

广藿香和藿香 X 射线衍射图谱分析

杨豫章 吴友根 李春龚 张军锋 庞真真 于 靖

(海南大学 热带农林学院,海口 570228)

摘 要: 以广藿香(4种栽培类型)和藿香为材料,建立广藿香和藿香的 X 射线衍射图谱。结果表明 A 种栽 培类型广藿香的 20 余弦夹角值具有一定的相似性,均大于 0.6;而藿香的 20 余弦夹角值为 0.325,两者之间 存在较大差异,建议以 20 余弦夹角值 0.600 作为参考标准,区分广藿香和藿香药材。广藿香和藿香特征峰 强度不同 5 个样品分为 3 类,广州石牌广藿香为 I 类,在约 7.5 nm 处出现一个较为尖锐、强度较大的衍射 峰;湛江广藿香、海南广藿香和肇庆广藿香为 II 类,均在约 4.0 nm 处出现一个衍射特征峰;藿香归为 III 类。 粉末 X 射线衍射图谱法可用于广藿香和藿香的鉴定与分析,相似度的计算结果可用于该药材的质量评价,为 广藿香和藿香药材的有效区分提供了科学的新方法。

关键词: 广藿香;藿香;X射线衍射图谱

中图分类号: Q 948.2 文献标志码: A DOI: 10.15886/j. cnki. rdswxb.2018.01.010

广藿香 [*Pogostemon cablin* (Blanco) Benth.]是唇形科刺蕊草属植物 ,原产于印度、菲律宾、马来西 亚 ,之后传入我国 ,现主要分布于我国的广东省和海南省^[1]。广藿香以干燥的地上部分入药 ,具有芳香化 浊、开胃止呕、发表解暑等功能^[2]。藿香 [*Agastache rugosa* (Fisch. et mey) O. Ktze.]是唇形科藿香属植 物 ,分布于我国大部分地区。藿香全草入药 ,有清暑、健胃等功效^[3]。广藿香和藿香同科不同属 ,外观形 态差异较小 ,两者加工成干燥的药材后 ,它们的形态特征难以区分、易混淆 ,故寻找有效将广藿香和藿香 区分的方法具有现实的意义。*X* 射线衍射能够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 , 具有快速、简便、易行、准确、图谱信息量大和指纹性强等优点 ,是一种无损的中药鉴定方法。近年来 ,*X* 射 线衍射鉴定中药材的报道^[4-5]较多 ,但尚未见在广藿香和藿香上的报道 ,因此 ,笔者以广藿香(4 种栽培类 型)和藿香为材料 ,建立广藿香和藿香的 *X* 射线衍射图谱 ,旨在为广藿香和藿香药材的鉴定和区分提供依 据。

1 材料与方法

1.1 实验材料 选取健康成熟的4种栽培类型广藿香(海南广藿香,简称"南香";湛江广藿香,简称"湛香";广州石牌广藿香,简称"牌香";肇庆广藿香,简称"肇香")和藿香作为供试材料,全部样品经干燥后粉碎,过100目筛,压制成薄片(厚度为0.5 mm),供X射线衍射实验用。

1.2 试验仪器 德国 Bruker 公司粉末 X 射线衍射仪(型号:D8 Advance)。

1.3 测试条件 Cu 靶 石墨单色器 , 管压 44 kV , 管流 40 mA 扫描范围 8~70°, 扫描速度 5°• min⁻¹, 步

收稿日期: 2018-01-01 修回日期: 2018-02-03

通信作者: 吴友根(1975 -), 男, 博士,教授. 研究方向: 南药植物种质资源与开发利用. E-mail: wygeng2003@ 163. com

基金项目:国家自然科学基金项目(81360618 & 81660633 & 31360210);海南省中药现代化专项(ZY201413);海 南省重点研发计划项目(ZDYF2018135)

作者简介:杨豫章(1996 -),男 海南大学热带农林学院 2016 级硕士研究生. E-mail: 2528360778 @ qq. com

长 0.02°, DS 发散狭缝 1°, RS 接收狭缝 0.2 min , SS 散射狭缝 1°。

1.4 测定方法及统计分析 取适量供试品细粉均匀填入玻璃试料板的凹槽中,按照实验测定条件设定 实验参数,使用 Origin 7.5 和 Jade 5.0 软件对数据进行处理,实验数据以晶面间距 d(A) 与相对衍射强度 I/I_0 表示^[6], 记为 $d/I/I_0$ 。

2 结果与分析

2.1 X射线衍射指纹图谱建立 对供试品进行扫描,采集实验数据,应用 Origin 7.5 和 Jade 5 数据处理 软件进行处理,广藿香和藿香样品 X 射线衍射图谱及南香根、茎、叶的 X 射线衍射图谱,如图 1 2 所示,X 射线衍射图谱清晰,区分度明显。广藿香和藿香样品的 X 衍射图谱峰值及南香根、茎、叶的 X 衍射图谱峰 值见表 1 2。



图 1 广藿香和藿香 X 射线衍射 Fourier 图谱 Fig.1 The X-ray powder diffraction Fourier pattern of Pogostemon cablin and Agastache rugosa



图 2 南香根、茎、叶 X 射线衍射 Fourier 图谱

Fig.2 The X-ray powder diffraction Fourier patterns of roots, leaves and stems of Nanxiang (*P. cablin.cv.* hainanensis)

Tab. 1 The peak of X-ray powder diffraction Fourier patterns of P. cablin and A. rugosa							
种质	X 衍射图谱峰						
Germplasm	The peak of X-ray diffraction Fourier pattern						
南香	6.004 8/27.1 5.824 5/100 5.707 2/28.3 5.093 3/24.2 4.025/44.4 3.988 3/39.8 3.922 3 /						
Nanxiang <i>P. cablin</i> . cv.	34.5 3.618 6/83.8 3.316 8/37 2.943 8/37.4 ,2.481 4/21.4 ,2.340 4/40 2.245 8/17.5 ,						
hainanensis	2.0627/161.815/16.21.7353/13.81.3734/18.71.3672/13.6。共18个特征峰						
湛香	6.004 3/46.7 5.706 5/87.3 5.275 6/45 ,4.024/54.6 3.928 3/100 3.588/93.5 3.323 9/						
ZhanxiangP. cablin. cv.	37.5 3.288 2/ 35.4 2.927 3/42.3 2.754 2/44 2.333 3/41.2 2.108 1/58.4 1.969 8/30.6 ,						
zhanjiangensis	1.731 3/24.1 1.631 1/24.4 1.452 3/54.6 1.447 8/24.4 1.373 8/11.6。共18 个特征峰						
肇香 7baoving	6.004 3/46.7 5.706 5/87.3 5.275 6/45 A.024/54.6 3.988 3/100 3.588/93.5 3.323 9/						
<i>P. cablin.</i> cv. zhaoqingensis	1.731 3/24.1 1.631 1/24.4 1.452 3/54.6 1.447 8/24.4 1.375 8/22.1。共18 个特征峰						
牌香 Paixiang <i>P. cablin.</i> cv. shipaiensis	7.487 5/89.2 6.004 2/27.1 5.706 5/87.3 <i>A</i> .429 6/2 <i>A</i> .398 8/3.4 <i>A</i> .211 7/19.8 <i>A</i> .108 2/ 55.4 <i>A</i> .022 3/49.2 3.984 3/40.6 3.450 3/59.1 3.319 2/100 1.496 8/23.7 1.378 6/37.2 , 1.374 8/29.8 1.371/19.1。共15 个特征峰						
藿香 A. rugosa	5.839 8/4.3 ,3.786 5/1.9 3.667 1/1.8 3.616/4.4 3.316 7/100 3.218 4/9.2 2.983 2/4.2 , 2.942 4/2.8 2.914 6/1.6 2.483 1/1.4 ,2.439 4/6.8 2.346 8/1.5 2.332 2/1.4 2.270 4/ 6.4 2.224 7/9.5 2.117 9/4.1 2.082 7/1.3 2.066 4/1.5 1.972/3.6 1.812 3/10.4 1.795 4/ 2.9 1.668 3/3.4 1.653 7/1.7 1.536 1/6.4 1.448 4/1.3 1.378/4.6 1.369 3/10.5 1.366/ 4.1。共 28 个特征峰						

表1 广藿香和藿香的 X 射线衍射 Fourier 图谱峰值

2018 年

表2 南香根、茎、叶的 X-射线衍射 Fourier 图谱峰值

	Tab. 2 The peak of A-ray powder diffraction Fourier pattern of different organs of Nanxiang
部位	X 衍射图谱峰
Organs	The peak of X-ray diffraction Fourier pattern
根 Roots	8.354 8/25 5.723 7/26.2 5.591 2/19.9 4.153 6/42.8 4.041 3/24.3 3.932 5/25.8 3.571 4/35.9 3.295 4/ 100 3.155 5/36.8 2.920 1/16.7 2.741 2/14.4 2.425 5/27.5 2.325 3/15 J.983 2/12.5 J.823/13 J.811 9/ 11.8 J.803 2/18.8 J.532 1/18.2 J.373 4/15.3 J.368 4/14.2。共20 个特征峰
茎 Stems	5.877 5/100 5.759 7/39 4.116 3/31.6 4.111 9/46.7 4.045 6/41.9 3.996 4/72.5 3.644 2/72.5 3.394/31.6 , 3.347 9/88.3 2.956 5/39.5 2.876 4/24.4 2.834 7/28.7 2.522 9/25.8 2.345 9/52.4 2.059 9/20.3 1.894/ 18.9 1.810 3/16.7 1.699 6/17.5 1.587 7/15.6。共 19 个特征峰
叶 Leaves	6.0807/39.35.8603/73.35.1824/27.35.1054/38.54.0962/29.84.0002/27.33.6187/59.93.3608/ 25.33.3141/1003.1788/322.9806/24.52.947/32.22.8858/29.82.759/30.82.4845/23.32.3415/ 34.42.2539/20.41.8849/15.21.664/13.21.5944/13.41.5854/11.31.5481/12.51.4182/11.7, 1.3814/10.5。共24个特征峰

2.2 X射线衍射图谱寻峰处理 以样品衍射峰的峰位 2θ 值为指标 ,选取共有峰 2θ 值的平均值作为对照 , 采用夹角余弦法分别对广藿香和藿香进行相似度计算。进行相似度计算时 ,首先要进行峰的匹配 ,由于各谱 图峰数目不等 强度不同 通过观察 X 射线衍射 Fourier 图谱的几何拓扑图形规律可知:2θ 值在 10 ~ 70°范围 内的指纹图谱特征差异明显 ,由于各谱图峰数目不等 ,故选取此范围内峰 ,以 2θ 为定位依据进行峰的匹配 , 通过分析、比较 筛选出此范围内 4 种栽培类型广藿香和藿香有 12 个共有峰(见表 3);同理 ,确定了南香根、 茎、叶的共有峰为 11 个(表 4)。其中 ,无对应峰用 "0"表示。

根据化学分类学的观点 "其所含化学成分具有较高的相似性,因而 *X* 射线衍射谱图具有较大的相似 性"。比较广藿香和藿香的相似度,可知,牌香和肇香的 2θ 平均数余弦夹角值分别为 0.946 和 0.955 ,十分接 近;南香和湛香的 2θ 平均数余弦夹角值亦较为接近,分别为 0.673 和 0.782 ,这表明牌香、肇香与南香、湛香 的 *X* 射线衍射图谱存在差别,意示着内在的化学成分亦具有一定的差异性,这种差异可能来自于不同生态环 境和栽培措施。通过计算发现,南香根、茎、叶的 *X* 射线衍射图谱亦存在较高的相似度,这暗示着其化学成分 及含量具有一定的关联性。

Tab. 3 Similarity comparison of P. cablin and A. rugosa									
种质 Germplasm	南香 Nanxiang	湛香 Zhanxiang	肇香 Zhaoxiang	牌香 Paixiang	藿香 A. rugosa	平均数 Mean Value			
1	14.593	14.741	14.492	0	0	14.609			
2	15.199	15.357	15.156	15.159	0	15.218			
3	22.011	22.071	0	0	22.294	22.041			
4	22.651	22.616	0	0	0	22.634			
5	24.581	24.793	24.582	24.599	0	24.639			
6	26.857	26.799	26.836	26.858	26.838	26.838			
7	30.337	30.513	30.322	30.352	0	30.381			
8	0	0	36.246	36.144	0	36.195			
9	38.431	38.553	38.268	38.322	0	38.394			
10	0	0	38.358	38.572	0	38.465			
11	0	0	40.515	40.515	0	40.515			
12	0	42.862	42.666	42.655	0	42.728			
余弦夹角 Included angle cosine	0.673	0.782	0.955	0.946	0.325	1.000			

表3 广藿香和藿香的相似度比较

Tab. 4 Similarity comparison of different organs of Nanxiang								
部位	茎	叶	根	平均数				
Organs	Stem	Leaves	Roots	Mean				
1	15.371	15.106	15.468	15.315				
2	21.594	21.678	21.976	21.749				
3	22.226	22.205	22.592	22.341				
4	24.406	24.580	24.911	24.632				
5	26.236	26.499	0	26.368				
6	0	28.047	28.258	28.153				
7	30.204	30.304	30.590	30.366				
8	0	32.423	32.639	32.531				
9	38.338	38.413	38.690	38.480				
10	50.365	0	50.318	50.342				
11	58.046	58.137	0	58.092				
余弦夹角 Included Angle Cosine	0.924 1	0.8944	0.8239	1.000 0				

表4 南香根、茎、叶的相似度比较 Similarity comparison of different organs of N

2.3 广藿香 X 射线衍射特征标记峰 不同产地广藿香 X 射线衍射特征标记峰,主要特征衍射峰以晶面 间距 d (nm)表示,经计算获得广藿香 X 射线衍射特征标记峰,共 5 个:5.825 3.619 3.317 2.944 2.340, 这些可以作为鉴定广藿香的一个重要依据。

2.4 广藿香和藿香特征峰比较 对广藿香和藿香的特征峰进行比较分析,可将5个样品分为3类,牌香 为Ⅰ类,在约7.5 nm处出现一个较为尖锐、强度较大的衍射峰;湛香、南香和肇香为Ⅱ类,均在约4.0 nm 处出现一个较为尖锐、强度较大的衍射峰;藿香归为Ⅲ类。

3 讨 论

比较广藿香和藿香的相似度,结果可知 *A* 种栽培类型广藿香的 2θ 平均数余弦夹角值具有一定的相 似性 均大于 0.6;而藿香的 2θ 平均数余弦夹角值为 0.325 ,与 4 种栽培类型广藿香之间存在着较大差异, 因此,建议以 2θ 平均数余弦夹角值 0.600 作为参考标准,来区别广藿香和藿香药材。通过比较实验数据, 不同产地广藿香特征峰的强度有所不同,表明其所含成分的含量有所差异。实验结果表明,不同的地域及生 态环境均可影响植物体内的化学成分,也说明环境因子与药材所含化学成分的多少具有一定的相关性。

中药材 X 射线衍射 Fourier 指纹图谱 ,是根据衍射图谱的几何拓扑规律、峰形的特征值和模糊图象识 别原理而建立起来的现代鉴定分析方法 ,采用 X 射线衍射鉴定植物类中药材已有较多报道^[7-8] ,如知母 (Anemarrhena asphodeloides)^[4]和鼠掌老鹳草(Eranium sibiricum)^[9]等。笔者首次报道了广藿香、藿香的 X 射线衍射研究。通过分析不同栽培类型广藿香的 X 射线衍射图谱及相关峰值信息 ,发现不同产地的样品 既有相关性又有区别 ,X 射线衍射图谱轮廓基本一致 ,但各谱图的峰数及峰强有所不同 ,说明不同栽培类 型广藿香存在一定的变异 ,其化学成分组成与含量已显现一定差异。本实验结果表明 ,X 射线衍射指纹图 谱可作为广藿香药材鉴定的参考依据 ,并可反映各栽培类型的内在质量特征 ,为广藿香和藿香药材的有 效区分提供了科学的新方法。

参考文献:

[1] 吴友根 郭巧生 郑焕强. 广藿香本草及引种历史考证的研究 [J]. 中国中药杂志 , 2007 32(20):2114 - 2117.

[2] 中华人民共和国药典委员会. 中国药典(一部) [M]. 北京:中国医药科技出版社, 2015:42-43.

[3] 李昌勤, 姬志强, 康文艺. 藿香挥发油的 HS-HPME-GC-MS 分析 [J]. 中草药, 2010, 41 (9):1443-1444.

- [4] 王勤, 钟可, 王贤书. 中药材知母的 X 射线衍射 Fourier 指纹图谱分析 [J]. 湖南农业科学 2014 28(15):1-5.
- [5] 刘潇潇 乔 莉 林锦峰 ,等. 穿山甲违法炮制的粉末 X-射线衍射快速筛查 [J]. 时珍国医国药 ,2016 ,27 (12): 2929 2931.
- [6] 姜传海 杨传铮. X 射线衍射技术及其应用 [M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2010.
- [7] Botez C E , Martinez H , Morris J L. X-ray diffraction investigations of structural modifications in In-doped tin pyrophosphates [J]. Materials Chemistry & Physics , 2017 , 196 (19): 137 – 141.
- [8] Cernik R J. The development of synchrotron X-ray diffraction at Daresbury Laboratory and its legacy for materials imaging [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2016, 451(5): 2-9.
- [9] 罗宏,尹海波. 鼠掌老鹳草 XRD 指纹谱图及相似度分析[J]. 中华中医药学刊 2011 29(3):582-584.

Analysis of X-ray Diffraction Pattern on Pogostemon cablin and Agastache rugosa

YANG Yuzhang , WU Yougen , LI Chungong , ZHANG Junfeng , PANG Zhengzheng , YU Jing (Institute of Tropical Agriculture and Forestry , Hainan University , Haikou , Hainan 570228 , China)

Abstract: Four cultivars of *Pogostemon cablin*, and *Agastache rugosa* were collected as samples to establish their *X*-ray powder diffraction fingerprint patterns for analysis. The analysis showed that the 2θ cosine values of 4 cultivars of *P. cablin* were similar (more than 0.6) while the 2θ cosine values of *A. rugosa* was 0.325, indicating a big difference between *P. cablin* and *A. rugosa* in the 2θ cosine value. It is suggested that the 2θ cosine value of 0.6 be used as the reference standard to distinguish between *P. cablin* and *A. rugosa*. *P. cablin* and *A. rugosa* were different in the intensity of characteristic peaks, and the 5 samples were divided into 3 categories. *P. cablin* 'Paixiang' had a sharp , higher diffraction peak intensity at 7.5 nm and was listed in Category I; *P. cablin* 'Zhanxiang', 'Zhaoxiang' and 'Nanxiang' were grouped into Category II because of a sharp , higher diffraction peak intensity at 4.0 nm; *A. rugosa* was listed in Category III. *X*-ray powder diffraction fingerprint pattern can be used for identification and analysis of *P. cablin* , and the results of similarity calculation can be used for quality e-valuation. This provides a new scientific method for effective identification of *P. cablin* and *A. rugosa*. **Keywords**: *Pogostemon cablin*; *Agastache rugosa*; *X*-ray

(责任编辑:潘学峰)