

## 矿物药麦饭石偏光显微特征及其X射线衍射指纹图谱分析

吴思澄<sup>1</sup>, 马瑜璐<sup>1</sup>, 杨文国<sup>1\*</sup>, 房方<sup>1</sup>, 王迎<sup>1</sup>, 杨薇<sup>1</sup>, 戴仕林<sup>1</sup>, 严宝飞<sup>2</sup>, 赵劲<sup>3</sup>, 王秀秀<sup>3</sup>,  
赵倩<sup>4</sup>, 包晓华<sup>5</sup>, 张建萍<sup>6</sup>, 徐晨昱<sup>1</sup>, 刘圣金<sup>1\*</sup>

(1. 南京中医药大学, 江苏省中药资源产业化过程协同创新中心, 南京 210023;

2. 江苏卫生健康职业学院, 南京 211800;

3. 南京大学化学和生物医药创新研究院, 化学化工学院, 南京 210023;

4. 江苏省有色金属华东地质勘查局, 南京 210007; 5. 内蒙古民族大学, 内蒙古通辽 028000;

6. 内蒙古优高雅健康科技有限公司, 内蒙古通辽 028399)

**[摘要]** 目的:分析不同产地麦饭石样品的偏光显微特征、物相组成及其相对含量,并建立麦饭石粉晶X射线衍射(XRD) Fourier特征指纹图谱。方法:选择26批麦饭石样品,利用偏光显微镜观察单偏光、正交偏光下样品粉末及磨片的显微特征,通过粉晶XRD技术分析主要物相组成及其相对含量,并建立麦饭石XRD Fourier特征指纹图谱。XRD入射光源为Cu靶K $\beta$ 辐射,光管电压和光管电流分别为40 kV和40 mA,发散狭缝1°,散射狭缝1°,接收狭缝0.2 mm,扫描速度5°·min<sup>-1</sup>,持续扫描,扫描范围5~90°(2 $\theta$ ),步长0.02°。结果:获得了麦饭石粉末、磨片的偏光显微特征图,其主要物相组成为斜长石、石英和钾长石,少数样品尚含有伊利石、黄铁矿、铁白云石、方解石、铁闪石及绿泥石等。长石类物相相对总质量分数、石英相对质量分数分别在61.9%~82.4%、12.6%~33.6%。建立了以13个共有峰为特征指纹信息的麦饭石XRD Fourier指纹图谱分析方法,均值相关系数法计算的相似度0.920 9~0.997 7,均值夹角余弦法计算的相似度0.940 5~0.998 4,中位数相关系数法计算的相似度0.921 1~0.997 5,中位数夹角余弦法计算的相似度0.947 5~0.998 2。结论:麦饭石的偏光显微鉴别特征主要为斜长石、石英及钾长石,且粉晶XRD Fourier指纹图谱分析技术可用于麦饭石的鉴别。

**[关键词]** 矿物药; 麦饭石; X射线衍射(XRD); 指纹图谱; 偏光显微镜; 质量控制; 物相组成

**[中图分类号]** R22;R28;R93;O657 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2023)13-0166-07

**[doi]** 10.13422/j.cnki.syfjx.20221046 **[增强出版附件]** 内容详见<http://www.syfjxzz.com>或<http://cnki.net>

**[网络出版地址]** <https://kns.cnki.net/kcms2/detail/11.3495.R.20220920.1731.003.html>

**[网络出版日期]** 2022-09-21 20:49:40

## Analysis of Polarizing Microscopic Characteristics and X-ray Diffraction Fingerprint of Mineral Medicine Maifanite

WU Sicheng<sup>1</sup>, MA Yulu<sup>1</sup>, YANG Wenguo<sup>1\*</sup>, FANG Fang<sup>1</sup>, WANG Ying<sup>1</sup>, YANG Wei<sup>1</sup>, DAI Shilin<sup>1</sup>,  
YAN Baofei<sup>2</sup>, ZHAO Jin<sup>3</sup>, WANG Xiuxiu<sup>3</sup>, ZHAO Qian<sup>4</sup>, BAO Xiaohua<sup>5</sup>,  
ZHANG Jianping<sup>6</sup>, XU Chenyu<sup>1</sup>, LIU Shengjin<sup>1\*</sup>

(1. Jiangsu Collaborative Innovation Center of Chinese Medicinal Resources Industrialization, Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210023, China; 2. Jiangsu Health Vocational College, Nanjing 211800, China; 3. Chemistry and Biomedicine Innovation Center,

School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China;

4. East China Geological Exploration Bureau of Nonferrous Metals, Nanjing 210007, China;

**[收稿日期]** 2022-08-01

**[基金项目]** 全国第四次中药资源普查矿物药资源普查项目(GZY-KJS-2018-004,ZY-KJS-2019-01);教育部科技委2021年战略研究项目;民政部白求恩公益基金会项目(BCF-XD-ZL-20220118-002)

**[第一作者]** 吴思澄,在读硕士,从事中药资源与品质评价、矿物药研究,E-mail:20200869@njucm.edu.cn

**[通信作者]** \* 杨文国,博士,副教授,从事医药数理统计和数学建模,E-mail:290334@njucm.edu.cn;

\* 刘圣金,博士,教授,硕士生导师,从事中药资源与品质评价、矿物药研究,Tel:025-85811511,E-mail:lsj@njucm.edu.cn

5. Inner Mongolia Minzu University, Tongliao 028000, China;

6. Inner Mongolia Yougao Health Technology Co. Ltd., Tongliao 028399, China)

**[Abstract]** **Objective:** To analyze the polarized light microscopic characteristics, the composition of physical phases and their relative contents of Maifanitem from different origins, and to establish the Fourier characteristic fingerprint of Maifanitem powder crystals by X-ray diffraction (XRD). **Method:** A total of 26 batches of Maifanitem samples were selected, and the microscopic characteristics of the sample powders and grinding flakes were observed by polarized light microscopy under single polarized light and orthogonal polarized light, and the main phase compositions and their relative contents were analyzed by powder crystal XRD technique, and the XRD Fourier characteristic fingerprint of Maifanitem was established. The incident light source of XRD was Cu target  $K\beta$  radiation, the light tube voltage and light tube current were 40 kV and 40 mA, respectively, the divergence slit was  $1^\circ$ , the scattering slit was  $1^\circ$ , the receiving slit was 0.2 mm, the scanning speed was  $5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$  with continuous scanning and scanning range of  $5-90^\circ(2\theta)$ , and the step length was  $0.02^\circ$ . **Result:** The polarized light micrographs of powders and grinding flakes of Maifanitem were obtained, and the main phases were plagioclase, potassium feldspar and quartz, and a few samples also contained illite, pyrite, iron dolomite, calcite, iron amphibole and chlorite, etc. The relative total content of feldspar phases was 61.9%-82.4%, and the relative content of quartz was 12.6%-33.6%. The XRD Fourier fingerprint analysis method of Maifanitem with 13 common peaks as the characteristic fingerprint information was established, and the similarity calculated by the mean correlation coefficient method was 0.920 9-0.997 7, the similarity calculated by the mean angle cosine method was 0.940 5-0.998 4, the similarity calculated by the median correlation coefficient method was 0.921 1-0.997 5, and the similarity calculated by the median angle cosine method was 0.947 5-0.998 2. **Conclusion:** The polarized light microscopic identification characteristics of Maifanitem are mainly plagioclase, quartz and potassium feldspar, and the technique of powder crystal XRD Fourier fingerprint analysis can be used for the identification of Maifanitem.

**[Keywords]** mineral medicine; Maifanitem; X-ray diffraction (XRD); fingerprint; polarized light microscopy; quality control; composition of physical phases

麦饭石始载于《本草图经》<sup>[1]</sup>,附于玉石部“姜石”条下,曰:“麦饭石者,粗黄白,类麦饭,曾作磨砢者尤佳。”其来源于中酸性火成岩类岩石石英二长斑岩,主要成分有二氧化硅、氧化铝、氧化铁、氧化亚铁等,以及F、S、Ni、Zr等微量元素<sup>[2]</sup>;主产于内蒙古、辽宁、山东、天津、吉林、浙江、江西、河南、江苏等地,味甘,性温,归肝、肾、胃经,功效解毒散结、去腐生肌、除寒祛湿、益肝健脾、活血化瘀、利尿化石、延年益寿等,临床主要用于痈疽发背、痤疮、湿疹、脚气、疝子、手指皲裂、黄褐斑、牙痛、口腔溃疡、风湿痹痛、慢性肝炎、胃炎、痢疾、糖尿病、外伤红肿、高血压、老年性血管硬化、肿瘤、尿路结石等,且一般作为保健药品使用<sup>[3]</sup>。

麦饭石作为传统矿物药,应用历史悠久,具有抗衰老、抗疲劳、耐缺氧、增强免疫、促进生长发育、促进血红蛋白生成、促进伤口愈合、促进肝脏RNA与DNA合成、抑菌、镇静、促进睡眠、促进骨折愈合、

抗骨质疏松等药理作用,临床用于治疗皮肤病、乳腺结构不良、牙周炎等<sup>[4]</sup>。由于麦饭石具有良好的吸附性、生物活性、溶出性和矿化性等特性,目前已广泛应用于农业、环保、食品及养殖业等领域<sup>[5-8]</sup>。然而,目前关于麦饭石的研究较少,尤其缺乏质量评价及质量控制方面的,但对其进行定性、定量分析对麦饭石资源的开发与利用具有一定现实意义。偏光显微镜是研究矿物光学性质的重要仪器,主要利用偏光来测定矿物不同方向的光学性质,以达到鉴定矿物的目的<sup>[9]</sup>。X射线衍射(XRD)作为1项研究结晶物质的物相和晶体结构的技术,具有快速简单、专属性强、结果准确等特点,已被广泛用于矿物药的质量控制和品质评价<sup>[10-13]</sup>。基于此,本实验利用偏光显微镜和XRD技术对不同批次麦饭石进行分析,建立其XRD Fourier指纹图谱,为该药材的品质评价和质量控制提供科学依据,并为其制订科学可行的质量标准提供基础资料。

## 1 材料

Axio Scope A1 pol型偏光显微镜(德国蔡司公司), SmartLab SE型XRD仪(日本理学株式会社), RCM250型多刀片旋转切片器(广州卓的宝玉石机械有限公司), DPM-250A/300A型单盘磨片器(永安兴业山水探矿机械有限公司), LY-1型高精度自动磨片器(南京山特仪器有限公司)。从安徽亳州、河北安国、河南禹州等药材市场及内蒙古通辽收集麦饭石样品共计26批(样品编号M1~M26), 经南京大学胡文瑄教授和南京中医药大学刘圣金教授鉴定, 分别为石英二长斑岩 Quartz Monzonite Porphyry 和麦饭石 Maifanite, 留样保存于南京中医药大学中药鉴定学教研室, 样品的详细信息见增强出版附加材料。

## 2 方法

### 2.1 偏光显微镜分析

**2.1.1 麦饭石粉末样品制备及其偏光显微特征分析** 取麦饭石药材, 用铁锤包裹3层纱布敲碎呈颗粒后置于玛瑙研钵中研细, 过100目筛, 制得麦饭石样品, 备用。取少许粉末, 置载玻片上, 滴加蒸馏水或稀甘油试液1~2滴, 盖上盖玻片, 置偏光显微镜下观察。

**2.1.2 麦饭石磨片样品制备及其偏光显微特征分析** ①编号, 记录岩石及矿物标号; ②选样, 选择11批(M2、M4、M6、M7、M14、M20、M22、M23、M24、M25、M26)符合磨片大小要求的不同产地块状麦饭石样品中具有代表性的材料部位; ③切割, 使用切片器对样品进行纵切, 分别将不同产地麦饭石样品切成大小约20 mm×20 mm×10 mm的块状; ④上胶, 若岩石或矿物样品松散, 则根据需要进行上胶, 使松散的岩石、矿物加固, 保存原样, 便于切磨; ⑤磨片, 取平整一面作底面, 用研磨机将样品进行粗磨、细磨、抛光, 直至制备成光片; ⑥黏片, 将光面黏在载玻片上, 黏胶时胶需均匀、平整、平行度好; ⑦加热, 于50℃低温加热至胶干, 并注意薄片应无裂隙、气泡; ⑧磨薄, 用研磨机将黏在玻璃片上的样品磨至0.10 mm(探针片); ⑨抛光, 采用海军呢抛光液, 将磨片抛光; ⑩盖片, 盖上盖玻片, 铲去四周余胶, 贴上标签。将磨片置偏光显微镜下观察。其他15份麦饭石样品呈破碎颗粒状, 未制作磨片。

### 2.2 XRD分析

**2.2.1 供试品的制备** 取麦饭石样品适量, 用铁锤包裹3层纱布敲碎呈颗粒后置于玛瑙研钵内研细, 过200目筛, 装入离心管中, 编号, 制得XRD分析用

供试品。

**2.2.2 测定条件** Cu靶K $\beta$ 辐射, 光管电压和光管电流分别为40 kV和40 mA。发散狭缝1°, 散射狭缝1°, 接收狭缝0.2 mm, 扫描速度5°·min<sup>-1</sup>, 持续扫描, 扫描范围5~90°(2 $\theta$ ), 步长0.02°。

**2.2.3 物相分析和相对含量计算** 称取麦饭石样品适量, 按2.2.2项下条件对其进行XRD分析。应用Jade 6.0软件对XRD图谱进行物相分析, 将所得衍射数据与国际衍射数据中心(ICDD)标准卡片匹配, 获得物相分析结果<sup>[10]</sup>, 并根据各矿物衍射峰强度, 计算各矿物组分的相对质量分数<sup>[14]</sup>。

## 3 结果分析

### 3.1 偏光显微镜分析

**3.1.1 麦饭石粉末偏光显微特征** 在单偏光下长石类矿物呈板状或柱状, 灰白色, 负低突起到正低突起, 解理完全, 具有双晶<sup>[15]</sup>。斜长石常呈柱状, 而钾长石多为他形柱状。石英呈不规则颗粒状, 无色透明, 表面光滑, 正低突起, 无解理, 无双晶。在正交偏光下, 长石类矿物呈不规则板状或柱状, 干涉色一级灰白。斜长石常见聚片双晶, 钾长石常见卡斯巴双晶。石英呈不规则颗粒状, 具有偏光性, 干涉色一级灰白、黄白。不同产地麦饭石粉末偏光显微特征差异不明显, 代表性粉末显微特征图见增强出版附加材料。

**3.1.2 麦饭石磨片偏光显微结构特征** 不同产地麦饭石样品显微特征具有一定差异, 详细显微特征见增强出版附加材料。在单偏光下, 长石晶型呈板状或柱状, 负低突起到正低突起, 具有两组完全解理。石英多呈无色透明粒状, 正低突起, 无解理。在正交偏光下, 长石最高干涉色一级灰白, 常见聚片双晶、卡式双晶等, 石英最高干涉色一级黄白, 具有4次消光。总体显示, 样品M2、M7、M14、M20、M22、M25、M26结晶度好、晶体较大, 样品M4、M6、M23、M24结晶度稍差。在正交偏光下, 样品M2、M4、M6、M7、M20、M22、M23、M24、M25、M26均可见明显细而平行的双晶纹, 样品M14则未见明显双晶纹。各样品磨片偏光显微特征图详见增强出版附加材料。

**3.2 XRD物相分析** 麦饭石样品M1、M3~M8、M10~M13、M15、M19、M21的主要物相为斜长石、石英、钾长石、伊利石; 样品M2、M22~M26的主要物相为斜长石、石英、钾长石、绿泥石、伊利石; 样品M9、M14、M16~M18、M20的主要物相为斜长石、石英、钾长石。物相分析结果显示, 麦饭石样品矿物

成分为斜长石、石英和钾长石,且有部分样品含有绿泥石、伊利石、黄铁矿、铁白云石、方解石、铁闪石等,矿物成分相对质量分数见表1,代表性样品物相分析图见增强出版附加材料。根据主要物相斜长石、石英和钾长石,采用欧氏距离聚类算法对各样品进行聚类分析,谱系图见增强出版附加材料。结果发现当距离为0.14时,可分成四类,即样品M11、M14、M15、M19、M20归为一类,样品M2、M3、M5、M8、M12归为一类,样品M1、M21~M26归为一类,样品M4、M6、M7、M9、M10、M13、M16~M18归为一类。提示产地为内蒙古的样品大致可聚为一类,其

他产地样品可被分为三类,不同产地麦饭石总体聚类规律不明显。鉴于长石类矿物是有益元素的主要载体,其含量越高,麦饭石质量越好<sup>[16]</sup>,故以长石类(斜长石和钾长石)相对含量作为评价指标对麦饭石样品进行分析,结果各样品中长石类物相的相对质量分数在61.9%~82.4%,其按照从高到低排序依次为M15>M20>M21>M1>M19>M14>M11>M8>M26>M23>M12>M22>M5>M25>M18>M24>M6>M2>M10>M4>M3>M7>M16>M9>M17>M13,长石类成分总量柱状图见增强出版附加材料。此外,各样品中石英的相对质量分数在12.6%~33.6%。

表1 麦饭石样品的矿物成分及其相对质量分数

Table 1 Mineral composition and relative content of Maifanitu samples %

编号	斜长石	石英	钾长石	绿泥石	伊利石	黄铁矿	铁白云石	方解石	铁闪石	菱沸石
M1	64.1	14.3	15.1	-	1.8	0.5	2.5	-	-	1.7
M2	55.3	16.6	13.6	5.0	6.4	0.3	1.0	1.9	-	-
M3	54.9	21.3	11.5	-	8.2	0.4	1.3	2.4	-	-
M4	48.2	29.8	18.4	-	0.9	0.3	1.6	0.8	-	-
M5	59.4	21.2	13.2	-	3.4	0.2	1.1	1.4	-	-
M6	55.0	23.8	14.8	-	3.8	0.3	1.3	1.1	-	-
M7	53.1	29.7	12.8	-	1.4	0.3	1.6	0.9	-	-
M8	56.5	19.1	19.9	-	0.9	0.2	1.0	-	2.4	-
M9	46.8	32.8	16.8	-	-	0.3	1.8	1.5	-	-
M10	52.3	27.9	15.2	-	2.2	0.3	1.1	1.0	-	-
M11	68.3	17.8	9.3	-	1.4	0.2	1.4	-	-	1.8
M12	60.7	19.8	14.4	-	2.2	0.2	1.5	1.1	-	-
M13	49.0	33.6	12.9	-	1.7	0.4	1.3	1.2	-	-
M14	69.6	16.1	9.2	-	-	1.9	0.9	-	2.1	-
M15	72.6	14.9	9.8	-	1.3	0.4	1.0	-	-	-
M16	46.9	31.0	18.7	-	-	-	2.1	1.3	-	-
M17	46.8	32.7	16.6	-	-	-	2.2	1.7	-	-
M18	56.0	25.5	15.5	-	-	-	1.7	1.3	-	-
M19	67.6	15.1	11.2	-	1.9	0.2	1.3	-	0.8	1.8
M20	68.0	16.1	12.6	-	-	0.3	-	2.1	0.9	-
M21	66.4	12.6	13.6	-	2.3	0.3	1.6	-	1.0	2.2
M22	63.4	14.2	11.6	5.7	2.6	0.3	1.4	-	0.9	-
M23	60.7	13.6	14.5	5.4	2.5	0.2	1.3	0.8	0.8	-
M24	57.6	12.9	13.8	8.2	4.5	0.2	1.2	0.8	0.8	-
M25	59.1	16.0	13.5	6.0	2.7	0.3	1.5	1.0	-	-
M26	61.5	12.6	13.9	7.9	1.9	0.2	1.0	0.9	-	-

注:-.未检出

3.3 麦饭石 XRD Fourier 指纹图谱的建立 根据 XRD 测试结果,得到不同衍射角及其相对强度,应用 Origin 2019b 软件处理,得各样品 XRD 叠加图

谱,见增强出版附加材料。将麦饭石样品图谱的几何拓扑图形叠加平均后,建立麦饭石药材的 XRD Fourier 指纹图谱,见图1。

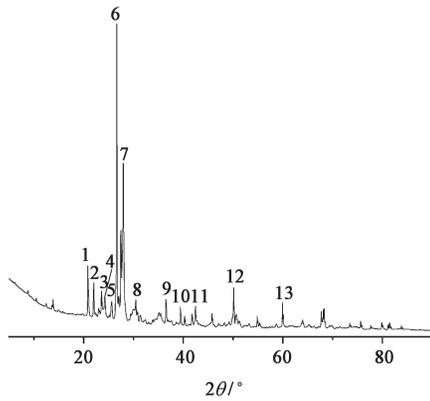


图1 麦饭石的XRD Fourier指纹图谱

Fig. 1 XRD Fourier fingerprint of Maifanite

### 3.4 麦饭石的XRD Fourier指纹图谱分析

**3.4.1 XRD图谱标定** 寻峰条件为峰宽(width) 1.0, 峰高(height) 2.0, 最小峰高(minimum height) 1.5。由布拉格公式  $2d\sin\theta=n\lambda$  求得晶格间距( $d$ ), 式中  $n=1$ ,  $\lambda=1.5428\times 10^{-10}$  m;  $I$ 为峰高,  $d/(II_0)$ 表示其衍射峰值,  $I_0$ 为入射X射线强度,  $II_0$ 为衍射相对强度。26批样品的峰位和  $d$ 数据详见增强出版附加材料。

表2 麦饭石XRD Fourier指纹图谱的相似度分析

Table 2 Similarity evaluation on XRD Fourier fingerprint of Maifanite

样品	均值相关系数法	均值夹角余弦法	中位数相关系数法	中位数夹角余弦法	样品	均值相关系数法	均值夹角余弦法	中位数相关系数法	中位数夹角余弦法
M1	0.988 3	0.991 8	0.985 1	0.989 4	M14	0.962 0	0.974 6	0.961 1	0.974 2
M2	0.938 3	0.956 7	0.927 3	0.949 3	M15	0.990 5	0.993 7	0.987 5	0.991 7
M3	0.987 0	0.991 0	0.989 5	0.992 8	M16	0.928 4	0.948 2	0.934 0	0.952 4
M4	0.931 0	0.951 4	0.942 4	0.959 4	M17	0.955 8	0.969 4	0.961 6	0.973 4
M5	0.989 5	0.992 9	0.992 0	0.994 2	M18	0.938 8	0.957 9	0.948 6	0.964 5
M6	0.988 7	0.992 4	0.992 7	0.995 0	M19	0.939 9	0.959 2	0.928 6	0.951 5
M7	0.981 6	0.987 0	0.986 3	0.990 3	M20	0.942 1	0.958 7	0.934 0	0.953 2
M8	0.997 7	0.998 4	0.996 8	0.997 7	M21	0.956 5	0.969 9	0.946 4	0.963 1
M9	0.970 9	0.978 4	0.976 3	0.982 4	M22	0.985 8	0.990 5	0.980 3	0.986 8
M10	0.920 9	0.940 5	0.933 1	0.949 6	M23	0.972 7	0.982 0	0.966 6	0.977 8
M11	0.966 6	0.977 9	0.958 3	0.972 2	M24	0.932 0	0.955 0	0.921 1	0.947 5
M12	0.995 9	0.997 3	0.997 5	0.998 2	M25	0.971 0	0.980 8	0.976 1	0.984 1
M13	0.928 9	0.945 6	0.940 5	0.954 2	M26	0.994 5	0.995 8	0.993 3	0.994 8

**3.4.4 指纹图谱聚类分析和主成分分析(PCA)** 选择麦饭石XRD Fourier指纹图谱中13个共有峰,并将其相对强度数据进行标准化处理,进行层次聚类分析和热图绘制,得麦饭石层次聚类热图,见增强出版附加材料。结果显示,26批样品基本可归于三类,其中样品M2、M19~M21、M24归为一类;样品

**3.4.2 XRD图谱寻峰** 应用Origin 2019b软件对麦饭石样品的指纹图谱进行寻峰处理。分析比较后,选取强度较大的共有特征峰13个,得到各峰位( $2\theta$ )及其对应 $II_0$ ,各共有峰具体数据见增强出版附加材料。通过与PDF标准卡片进行匹配,确定麦饭石衍射图谱中2、3、4、7号峰主要归属为斜长石;5、8号峰主要归属为钾长石;1、6、9、10、11、12、13号峰主要归属为石英。

**3.4.3 相似度评价** 采用叠加平均计算得到麦饭石XRD Fourier特征指纹图谱,根据麦饭石XRD Fourier指纹图谱中各特征峰的 $2\theta$ 、 $II_0$ ,以各自均值为参照,利用相关系数法和夹角余弦法计算个样品的相似度<sup>[17-18]</sup>,见表2。结果表明26批麦饭石样品按均值夹角余弦法和中位数夹角余弦法计算的相似度均>0.94,均值及中位数相关系数法计算的相似度均>0.92,且夹角余弦法计算所得相似度普遍较相关系数法计算所得相似度高,可以建立麦饭石XRD Fourier指纹图谱。其中相关系数法与夹角余弦法的结果存在一定差异,说明不同产地麦饭石的组成成分存在差异。

M3、M4、M6、M7、M9、M10、M13、M16~M18归为一类;样品M1、M5、M8、M11、M12、M14、M15、M22、M23、M25、M26归为一类。表明不同产地的麦饭石质量有所不同,即使是同一产地样品的质量也存在一定差异。为进一步分析26批样品之间差异,应用SPSS 26.0进行PCA处理,特征值和方差贡献率见

表3。以特征值>1为提取标准<sup>[19]</sup>,得到2个主成分,其累计方差贡献率81.405%,表明这2个主成分可以较为全面地表征麦饭石样品信息<sup>[20]</sup>。主成分因子矩阵见表4,结果发现PC1主要反应了共有峰2~8的信息,其中峰6为负相关,其余6个共有峰均为正相关;对PC2影响较大的为共有峰1、6、9~13,且均为正相关。采用SIMCA-P 14.1处理数据,得PCA得分图,见增强出版附加材料,结果发现26批麦饭石样品基本分为三类,进一步说明不同产地麦饭石总体聚类规律不明显。

表3 麦饭石主成分特征值及方差贡献率

Table 3 Eigenvalues and variance contribution rates of principal components of Maifanitem

PC	初始特征值			提取载荷平方和		
	总计	方差贡献率/%	累计方差贡献率/%	总计	方差贡献率/%	累计方差贡献率/%
1	6.002	46.173	46.173	6.002	46.173	46.173
2	4.580	35.233	81.405	4.580	35.233	81.405

表4 麦饭石主成分因子载荷矩阵

Table 4 Factor loading matrix of principal components of Maifanitem

峰号	PC1	PC2
7	0.951	-0.079
8	0.948	0.254
3	0.938	0.224
4	0.878	0.362
2	0.860	0.441
5	0.788	0.381
11	0.332	0.871
1	-0.327	0.845
10	-0.176	0.791
12	-0.514	0.782
9	-0.200	0.698
13	-0.521	0.651
6	-0.604	0.608

#### 4 讨论

我国麦饭石资源极为丰富,已开发应用的有内蒙古奈曼旗、山东蒙阴、天津蓟州区、辽宁阜新、浙江四明山、江西赣南等。麦饭石主要集中于构造-火山活动带上,构造活动活跃,岩浆及火山活动强烈,成矿时间则集中于岩浆期后和次火山期后。目前我国已发现的麦饭石矿床均为侵入岩,由于地质构造环境不同,可分为次火山岩风化壳型、侵入岩风

化壳型、侵入岩脉状风化壳型,由于风化蚀变作用强弱不同,导致麦饭石质量差异较大,即使是同一地质环境形成的麦饭石,其部分物相组成也有一定差异<sup>[15]</sup>。风化蚀变所成麦饭石中的钾长石 $K[AlSi_3O_8]$ 、斜长石 $Na_{1-x}Ca_x[(Al_{1+x}Si_{3-x})O_8]$ 的晶面呈多孔状或海绵状、筛网状结构,且这类结构与风化蚀变强度呈正相关,即风化蚀变愈强,这类结构愈发育,麦饭石的理化性能愈好<sup>[16,21-22]</sup>。长石簇矿物是地壳中分布最广的矿物,约占地壳总量的50%,火成岩中含长石极为普遍。长石类矿物是有益元素的主要载体,如元素Mn、Mg、Ti等,因此长石类矿物含量越高,海绵状结构愈发育,麦饭石质量就愈好<sup>[16,21-24]</sup>。另外,麦饭石因遭风化蚀变而使有害元素如Pb、Hg、Cr、As及放射性元素U、Th、Ra均低于地壳平均丰度值,而且风化蚀变愈强,有害元素含量愈低,矿石品级就愈高<sup>[16]</sup>。本文所测各批麦饭石中长石类相对总质量分数均>60%,且以陕西产样品中的含量为最高。

目前,尚未见有关麦饭石药材偏光显微特征及粉晶XRD Fourier指纹图谱分析方法的报道。通过本文研究可知,麦饭石粉末及磨片偏光显微可见其斜长石、石英、钾长石主要物相特征。粉晶XRD分析可知不同产地麦饭石主要物相组成均为斜长石、石英、钾长石,且相对含量占物相总组成的84.3%~97.3%,但将不同样品所含其他物相进行聚类分析,未能将相同产地麦饭石样品较明显地归类,说明不同产地麦饭石的主要物相含量不同。通过分析麦饭石XRD图谱及峰值信息,发现不同产地、不同批次麦饭石样品的XRD图谱轮廓基本相同,利用XRD技术建立了以13个共有峰为特征指纹信息的麦饭石XRD Fourier指纹图谱分析方法,其中相似度评价结果显示,26批样品的XRD Fourier图谱总体相似度较高,故可以建立麦饭石XRD Fourier指纹图谱的分析方法。PCA提取的2个主成分,可代表麦饭石指纹图谱中13个共有峰的81.405%的信息。聚类分析和PCA得分结果一致,26批样品大致可分为三类,进一步说明麦饭石样品物相组成的差异性较大,且地域并不是影响样品物相组成及其相对含量的单一因素。

综上所述,偏光显微镜及粉晶XRD Fourier指纹图谱分析技术可以作为麦饭石药材质量控制手段。麦饭石中长石类矿物是有益元素的主要载体,提示其质量优劣与所含无机元素具有一定相关性,后续将对麦饭石中无机元素及有害元素含量进行

研究<sup>[25]</sup>,并对其有效性和安全性进行评价<sup>[26]</sup>,以进一步完善麦饭石的质量标准体系。此外,麦饭石防治疾病的安全性、物质基础及作用机制等研究尚需结合地质学、岩石学、矿物学相关知识,与中医药学进行学科交叉,从其地质成因、物理结构、所含无机元素种类及相对含量、药效学等方面进行深入研究,以充分开发与利用麦饭石这一矿物药资源。

[利益冲突] 本文不存在任何利益冲突。

#### [参考文献]

- [1] 苏颂. 本草图经[M]. 尚志钧, 辑校. 北京: 学苑出版社, 2017: 710.
- [2] 南京中医药大学. 中药大辞典[M]. 2版. 上海: 上海科学技术出版社, 2006: 1431-1432.
- [3] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999: 344-346.
- [4] 张保国. 麦饭石的药学研究进展[J]. 中成药, 2005, 27(10): 1205-1208.
- [5] 张洁, 许鹏, 周岩, 等. 麦饭石在农业领域的研究进展[J]. 现代农业科技, 2019(11): 253-254.
- [6] 韩帆, 张义, 刘子森, 等. 麦饭石在环保领域的应用研究进展[J]. 化工新型材料, 2018, 46(5): 35-37.
- [7] 李小满, 赵晋府. 麦饭石的营养价值及其在食品工业中的应用[J]. 饮料工业, 2000, 3(2): 36-39.
- [8] 周佳甜, 令狐文生. 麦饭石的特性及其应用研究进展[J]. 广东化工, 2012, 39(13): 72-73.
- [9] 刘圣金, 王瑞, 吴德康, 等. 现代技术在矿物药研究中的应用[J]. 中国现代中药, 2015, 17(9): 869-877, 904.
- [10] 徐晨昱, 赵倩, 刘圣金, 等. 矿物药白石英优质矿产资源筛选及XRD Fourier指纹图谱研究[J]. 中国现代中药, 2022, 24(6): 1033-1041.
- [11] 杨丹, 刘圣金, 燕珂, 等. 朱砂药材及饮片X射线衍射Fourier指纹图谱研究[J]. 中药材, 2018, 41(12): 2767-2773.
- [12] 杨欢, 刘圣金, 吴德康, 等. 矿物药禹余粮X射线衍射Fourier指纹图谱研究[J]. 药物分析杂志, 2014, 34(12): 2171-2180.
- [13] GONG N B, YANG L, ZHENG X W, et al. Identification of traditional Chinese medicine Costustoot by X-ray diffraction Fourier fingerprint pattern method [J]. Powder Diffr, 2007, 22(4): 303-306.
- [14] 陈浩, 周连福. XRD定量相分析方法及其在湖泊沉积研究中的应用[J]. 盐湖研究, 2013, 21(4): 60-66.
- [15] 赵珊茸, 刘宇坤, 徐畅. 岩石中斜长石双晶的背散射电子衍射测试与分析[J]. 地球科学, 2022, 47(4): 1399-1414.
- [16] 冯光化. 中国麦饭石资源与开发研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2001, 20(2): 131-135.
- [17] 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): 110-112.
- [18] 苗爱东, 孙殿甲. Excel 2002在中药指纹谱相似度计算中的应用[J]. 药学进展, 2003, 27(1): 51-54.
- [19] 龙倩倩, 熊邵文, 冯楠, 等. 藏药二十五味松石丸X射线衍射指纹图谱的建立及组成分析[J]. 中药材, 2021, 44(12): 2856-2862.
- [20] 乔艺涵, 索亚然, 孟雪丹, 等. 中药珍珠层粉X射线衍射指纹图谱研究[J]. 药物分析杂志, 2019, 39(5): 911-918.
- [21] 李胜荣. 结晶学与矿物学[M]. 北京: 地质出版社, 2008: 247-255.
- [22] 赵明. 矿物学导论[M]. 北京: 地质出版社, 2016: 206-213.
- [23] 闫平科, 马正先, 高玉娟. 阜新麦饭石矿产资源的基础研究[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2008(2): 10-12, 16.
- [24] 韩文彬. 麦饭石及其应用研究——以金华麦饭石为例[J]. 浙江国土资源, 1993(2): 41-47.
- [25] 刘圣金, 吴露婷, 马瑜璐, 等. 矿物药青礞石对PTZ点燃癫痫大鼠脑组织、血浆中金属元素的影响[J]. 中国实验方剂学杂志, 2021, 27(11): 130-138.
- [26] 刘圣金, 吴露婷, 马瑜璐, 等. 矿物药青礞石对PTZ点燃癫痫大鼠影响的脑组织代谢组学分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2021, 27(10): 76-84.

[责任编辑 刘德文]