

菊花炮制品红外光谱法的快速分析与鉴定

鲍红娟^{1,2} 安宏³ 白雁² 孙素琴¹

(1. 清华大学化学系 北京 100084)

(2. 河南中医学院 郑州 450008)

(3. 总后建筑工程研究所 西安 710032)

摘要 本文首次利用红外光谱技术分析研究河南道地药材怀菊花及其炮制品,找出怀菊花、炒菊花和菊花炭的红外光谱和二阶导数谱的“指纹”特征。结果表明,此技术用于中药材及中药炮制品的鉴别是可行的,且红外光谱法样品制备简单,仪器设备普及性强,在中药饮片的快速鉴别中具有一定的优势。

关键词 红外光谱 二阶导数谱 菊花 炮制

引言

菊花(*Chrysanthemum morifolium* Ramat)为常用中药,炮制品主要有炒菊花及菊花炭。菊花生品性味辛、甘、苦、微寒。归肝、肺经。具有疏风清热,平肝熄风,养肝明目的作用。临床多用于外感风热及温病初起,目赤肿痛或昏暗,肝风或肝阳上亢的头痛、眩晕。炒炭后疏散风热作用极弱,有止血功效。可用于轻症的咯血¹。

中药炮制是制备中药饮片的一门独特的传统制药技术,用以保证中医用药的安全性和有效性。它是通过对中药原药材的加工,从而达到减毒增效转变药性产生新的药效等目的。中药炮制前后,有不同的药性和药效,所以对中药炮制品的鉴定和质量控制非常重要²。

现代红外光谱技术可以对复杂的混合物体系进行整体的分析和鉴定,以高信噪比的一维红外光谱为鉴定基础,结合分辨率较高的二阶导数谱和更高分辨率的二维相关红外谱,达到复杂体系样本的分析与鉴定³。本文首次采用一维红外光谱及二阶导数谱分析鉴定怀菊花及其炮制品。

1 实验部分

1.1 仪器设备

Spectrum GX FTIR 傅立叶变换红外光谱仪(Perkin Elmer 公司),DTGS 检测器,光谱分辨率 4cm^{-1} ,测量范围 $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$,扫描信号累加16次。一维谱采用Perkin Elmer公司的Spectrum for window软件获得;二阶导数谱的获得采用Pewrkin-Elmer公司的Spectrum v3.02操作软件,13点平滑。

1.2 样品来源

菊花样本采自中国河南武陟,炮制品按药典依法炮制,由河南中医学院白雁教授提供并鉴定。

1.3 实验过程

1.3.1 样品制备 生菊花的制备:取原药材,除去杂质及残留的梗叶,筛去灰屑,干燥后,研磨成粉状,过200目筛备用;炒菊花的制备:取净菊花置炒制容器内,用文火加热,炒至深黄色,取出晾凉。干燥后,研磨成粉状,过200目筛备用。菊花炭的制备:取净菊花置炒制容器内,用中火加热,炒至表面焦褐色,为考察不同炒制程度药材的变化,将制得菊花炭继续炒制成黑色,喷淋少许清水,灭尽火星,取出晾干透,干燥后,研磨成粉状,过200目筛备用,为菊花炒炭(过)样品。

1.3.2 样品检测 样品粉末均采用KBr压片法,在室温下获得各样品的一维红外谱图,每个样品均重复试验5次。

2 结果与讨论

2.1 仪器稳定性的考察

将同一样品连续扫描5次,对所得到的谱图进行相似度比较,相关系数为0.9999。结果表明仪器具有较好的稳定性和精密度。

2.2 样品重现性考察

取同一样品,按相同制备方法重复压片5次,分别进行扫描测定,对所得到的谱图进行相似度比较,相关系数为0.99。结果表明方法具有良好的重现性,符合实验分析的要求。

2.3 生品及炮制品的一维红外光谱及二阶导数谱

2.3.1 生品及炮制品的一维红外光谱分析 如图1

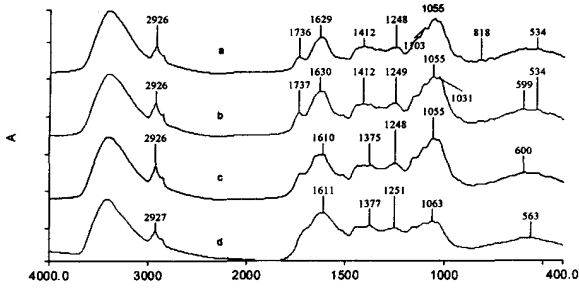


图1 菊花和炮制品的红外光谱图

a 菊花原药材; b 炒菊花; c 菊花炭; d 菊花炒炭(过)

表1 怀菊花原药材、炒菊花和菊花炭的一维红外谱特征

样品	峰位(cm^{-1})								
怀菊花	2926	1736	1692	1412	1248	1103	1055	818	534
炒菊花	2926	1736	1630	1412	1249		1055	1031	599 534
菊花炭	2926		1610	1375	1248		1055		600

所示,尽管菊花原药材及三种不同炒制程度的菊花炮制品的红外光谱较为相似,但在吸收峰的位置、强度、形状上都有一定的区别。从谱图整体上来看, 2926cm^{-1} 、 1736cm^{-1} 为挥发油类成分特征峰,随着炒制程度的加深, 1736cm^{-1} 处峰渐弱直至消失,这与炮制过程挥发油成分有所损失有关; 1055cm^{-1} 的吸收峰有较明显的变化,炒炭过度可使峰蓝移至 1063cm^{-1} ,且强度明显减弱;在菊花原药材及炒菊花红外图谱中可见 1412cm^{-1} ,而在菊花炭和菊花炒炭过度中有较明显的红移,在 1375cm^{-1} 附近出峰;炒炭过度的菊花图谱中 818cm^{-1} 和 534cm^{-1} 峰不明显。红外光谱特征峰值表如表1所示。

2.3.2 生品及炮制品的二阶导数谱分析 图2为各样品相应的二阶导数谱(全波段),如图2标记1处两峰比例在各样品中不同,2处峰形变化明显,炒炭过度样品中低波数出现明显强单峰,因此认为此峰的有无可控制炒炭程度是否合适。标记3、4两处各样品中比例不同。

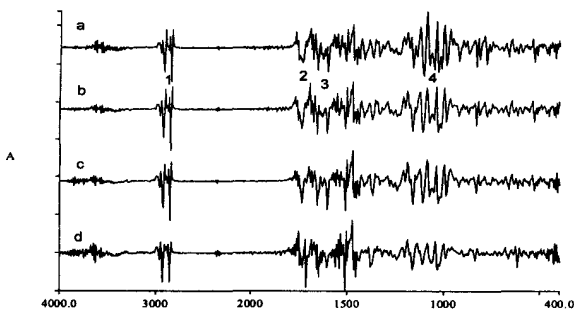


图2 菊花和炮制品的二阶导数谱

a 菊花原药材; b 炒菊花; c 菊花炭; d 菊花炒炭(过)

二阶导数谱的特征值(见表2)。怀菊花和炒菊花中 1659cm^{-1} 峰为单峰,菊花炭中含右肩峰,且强度弱于前两者; 1511cm^{-1} 在怀菊花中为双峰,炒菊花中为含左肩峰的单峰,强度大于前者,菊花炭中为较前两者都强的单峰;炒菊花和菊花炭中 1161cm^{-1} 强于怀菊花; 1077cm^{-1} 、 1052cm^{-1} 、 1029cm^{-1} 三组峰的相对比例在三种样品中不同。

表2 怀菊花原药材、炒菊花和菊花炭的二阶导数谱特征

样品	峰位(cm^{-1})										
怀菊花	1690	1659	1546	1516	1511	1498	1443	1161	1077	1052	1029
炒菊花	1690	1659	1544	1516	1511	1499	1443	1163	1075	1052	1029
菊花炭	1713	1690	1659	1544	1511	1499	1443	1162	1075	1052	1030

进一步选取不同波段进行分析: $900 \sim 1250\text{cm}^{-1}$ (见图3B),图3B中1处为 1161cm^{-1} 峰,随着炒制程度的加深,低波数的肩峰逐渐消失;2处所示双峰炒制后峰强比例有变化,样品d中双峰变为单峰;3处双峰中高波数峰(1029cm^{-1})有逐渐增强的趋势。讨论图谱变化是否与炒制过程中菊花所含苷类、纤维多糖类等成分分解,连羟基 C-O 红外吸收变化有关。 $1300 \sim 1800\text{cm}^{-1}$ (见图4B), 1714cm^{-1} 在 d 样品图谱中强度最大,此峰为鞣质鞣酸类特征吸收,现代研究认为此类物质为炒炭止血的物质基础,但是如果炒炭过度易产生有害物质,故炮制程度需要控制。传统炮制理论认为炒炭应存性,通过颜色的变化、药材外形是否保持来控制炒炭程度,通过分析炮制前后红外图谱的异同,认为 1714cm^{-1} 峰的有无、强弱可用来控制炒炭的程度,是否“炒炭存性”,从而将传统的经验进行量化。炮制过程可使菊花中挥发油、苷类、多糖类等物质发生含量及结构上的变化,相应的红外谱图特征表现不同,讨论在 1659cm^{-1} 、 1511cm^{-1} 处各样品吸收特征不同为菊花中各类成分在炮制过程中改变所致。

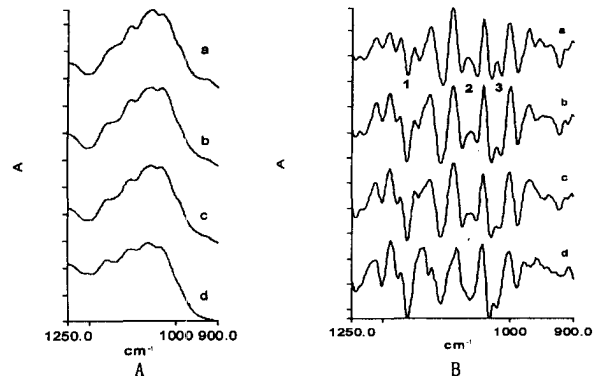


图3 菊花和炮制品在 $900 - 1250\text{cm}^{-1}$ 波段的红外光谱

A. 一维红外光谱; B. 二阶导数谱图

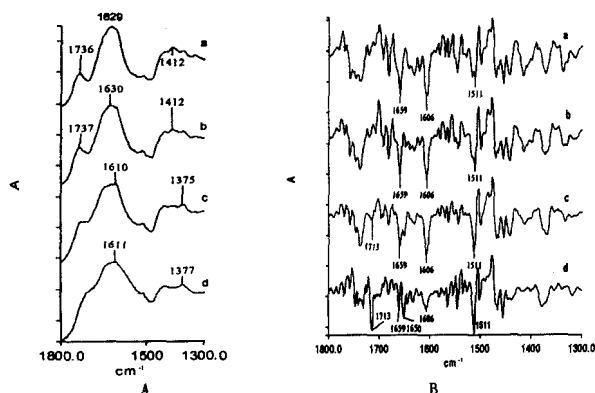


图4 菊花和炮制品在 $1300\text{—}1800\text{cm}^{-1}$ 波段的红外光谱
A. 一维红外光谱; B. 二阶导数谱图

3 结论

怀菊花原药材及两种炮制品具有明显的红外

“指纹”特征,利用红外光谱技术可快速鉴别原药材及其相对应的炮制品。

对比图 3A 与图 3B 及图 4A 与图 4B,可以看出二阶导数谱可提高谱图分辨率,使各样品红外特征更加突出。

红外光谱法样品制备简单,仪器设备普及性强,在中药饮片的快速鉴别中具有一定的优势。

参考文献

- 1 原思通. 医用中药饮片学,北京:人民卫生出版社,2001
- 2 孙素琴,周群,秦竹. 中药二维相关红外光谱鉴定图集,北京:化学工业出版社,2003
- 3 周容,周群,孙素琴. 人参与其伪品北山参、桔梗和峨参的红外“指纹”特征,现代仪器,2003,9(4):27~28

The analysis and identification of chrysanthemum and processed chrysanthemum by IR and second - order derivative spectroscopy

Bao Hongjuan^{1,2} An Hong³ Bai Yan² Sun Suqin¹

(1. Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(2. Henan College of Traditional Chinese Medicine, Zhengzhou 450008, China)

(3. Architectural Engineering Research Institute of the General Logistics Department, Xi'an 710032, China)

Abstract Using Infrared spectroscopy and second - order derivative spectroscopy to analyze Chrysanthemum and processed Chrysanthemum in Henan province, the infrared characters of Chrysanthemum and processed Chrysanthemum can be found.

Key words Infrared spectroscopy Second - order derivative spectroscopy Chrysanthemum Processed chrysanthemum

(下接第 63 页)

(11%),其他的投入都来自 Bruker Daltonics 公司,创造 Bruke 公司销售额的 56%。2001 年以来,Bruke 公司的销售额增长几乎 50%,研发投入增长与之相当,达到 45%。Sartorius 与去年相比,也增加 21%的投入,尽管这才达到了 2001 年研发投入的水平。

研发投入最大的是美国生物应用系统公司 (ABI)。该公司对测序仪、质谱仪和消耗品等方面的研发进行大量投入,同时,其母公司——Applera (Parent Applera) 公司,也主动在研究人类基因变异和基因重组方面投入大量的研发费用。

热电公司从 2001 年起,已将研发方面的费用减少 16%,2003 年投入为 146.4 百万美元。虽然,公司在某些项目上的投入很大,如在线性离子阱上的投入,而且能够创造效益用来研发,但看起来在研发方

面真正的投入还是减少了。然而,研发投入占销售额的比例与 2001 年相比,2003 年只下降了一个百分点。这几年其它公司的研发投入占销售额的比例变化不大,而 Mettler、Toledo、Dionex 等公司则几年保持不变。

对分析仪器厂商而言,拥有新产品和产品更新换代都是保持市场份额越来越重要的因素。虽然减少研发方面的投入可能短期内提高公司的效益,但从长远角度来看对公司是不利的。面对这几年经济发展的动荡和工业消费的减少以及企业的重组,研发方面投入的稳定增长表明工业开始走出衰退,这是由于科研和发展始终优先于产品的生产。

注:投入金额的数字除日元以 10 亿计外,其他以百万计。

编译自“Instrumenta”3rd June 2004, Vol 21, No 5