

# FTIR 应用于原产地中药材白芍的测定方法研究

洪庆红<sup>1,2</sup>, 成则丰<sup>2</sup>, 程存归<sup>2</sup>

1. 金华职业技术学院材料与化工学院, 浙江 金华 321017

2. 浙江师范大学化学与生命科学学院, 浙江 金华 321004

**摘要** 采用傅里叶变换红外光谱不同的测定方法进行了白芍的测试比较, 并对白芍木质部及外表皮部、不同产地的药典白芍进行了质量分析, 结果显示白芍木质部与外表皮部含有相同的化学成分, 但所含的芍药苷及其衍生物的含量木质部比外表皮部要高, 而在杭白芍、亳白芍及川白芍中, 以杭白芍的质量为佳。

**关键词** 傅里叶变换红外光谱法; 白芍; 质量; 测定方法

**中图分类号**: O657.3 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2006)09-1610-04

## 引言

《中国药典, 一部》2000年版规定白芍为毛茛科植物芍药 *Paeonia lactiflora* Pall. 的干燥根, 分别为杭白芍, 亳白芍, 川白芍。味辛、酸, 微寒。归肝、脾经。功能为平肝止痛, 养血调经, 敛阴止汗。用于头痛眩晕, 胁痛, 腹痛, 四肢挛痛, 血虚萎黄, 月经不调, 自汗, 盗汗等<sup>[1]</sup>。中药是我国加入WTO后国内唯一拥有完全自主知识产权的行业, 如何有效地评价中药的质量, 如何保证中药的疗效是一个迫切需要解决的问题。到目前为止, 对中药的质量评价一般采用传统的方法进行鉴别, 有性状鉴别、显微鉴别和理化鉴别等<sup>[1]</sup>。但由于缺乏科学、先进、可行的质量标准, 进入国际医药市场方面还存在一些亟待解决的问题。由于中药材本身多为天然产物, 更常以组方形式实施, 体系非常复杂, 远不如西药那么容易鉴定和分析测试来保证统一的质量标准, 对于中药材利用常规的测试技术无法阐明其内在的物质基础, 要建立中药质量的科学评价体系, 需借助于先进的仪器和科学的分析测试手段相互印证和相互补充。这是实现中药材的鉴定标准化、快速简便化以及用药安全有效的重要前提<sup>[2, 3]</sup>。傅里叶变换红外光谱以其具有的“指纹”特性, 越来越受到人们的重视<sup>[4-6]</sup>。本文采用傅里叶变换红外光谱不同的测定方法进行了植物中药材白芍的测试比较, 并对木质部及外表皮部、不同产地的白芍进行了质量分析, 取得了较好的效果。

## 1 实验材料与仪器

### 1.1 材料

白芍为毛茛科植物芍药 *Paeonia lactiflora* Pall. 的干燥

根, 分别为东白芍, 亳白芍, 川白芍, 均为二年生植物中药材。所有材料均由中国药品生物制品鉴定所中药标本馆及浙江省金华市药检所中药科提供, 并经过浙江师范大学植物学教研室鉴定。样品测定前均先置于 60 °C 的红外干燥箱中干燥 4 h 左右。

### 1.2 仪器

美国 Nicolet 公司生产的 NEXUS 670 型傅里叶变换红外光谱仪, DTGS 检测器, OMNI E. S. P 5.1 智能操作软件, 漫反射附件, OMNI 采样器, 光谱范围 4 000~650  $\text{cm}^{-1}$ , 分辨率 4  $\text{cm}^{-1}$ , 扫描累加次数 32 次。基线校正采用计算机自动校正法进行校正。

## 2 测试方法及数据处理

### 2.1 压片法

将药材研磨成细粉, 过 200 目筛后与溴化钾粉末(光谱纯)混合, 上模具压片后测定 FTIR。

### 2.2 涂渍法

将药材在粉碎机中粉碎后用 75% 乙醇浸渍 1 周, 清液部分浓缩得浸膏, 涂于溴化钾晶片上测定 FTIR。

### 2.3 漫反射法

在采集数据前, 根据仪器测试要求把漫反射附件放置于傅里叶变换红外光谱仪的样品仓中, 采用快速采样片在药材表面采样, 然后进行测定 FTIR。

### 2.4 OMNI 采样器直接测定法

在采集数据前, 根据仪器测试要求把 OMNI 采样器水平放置在傅里叶变换红外光谱仪的样品仓中, 采用单面刀分别

收稿日期: 2005-06-08, 修订日期: 2005-09-08

基金项目: 浙江省自然科学基金(301468)资助项目

作者简介: 洪庆红, 女, 1965年生, 金华职业技术学院材料与化工学院副教授, 浙江师范大学在读硕士研究生

切取样品不同部位置于采样器的锗晶片与校正压力装置之间,按照所给定的测试条件直接测定样品的 FTIR。

### 2.5 数据处理

采用二阶导数光谱软件处理红外光谱;采用 SPSS10.0 统计学软件处理二阶导数峰位,以每隔  $4\text{ cm}^{-1}$  为波长区域单位确定对照(中药)与伪品植物峰位的一致率(在波长区域内两者均有峰位视为峰位一致),用  $\chi^2$  检验对照与伪品的峰位一致率和对照重复试验峰位一致率的显著性差异。卡方检验:“检验对照与伪品植物的峰位一致率”和“对照重复试验一致率(根据试验,对照重复峰位一致率为 95%)”差异显著性。两种检验,显著性标准置于  $0.05^{[2]}$ 。

## 3 结果与分析

### 3.1 杭白芍的 FTIR 不同测试法比较

我们对植物中药材杭白芍进行了 FTIR 的不同测定方法比较,结果见图 1。

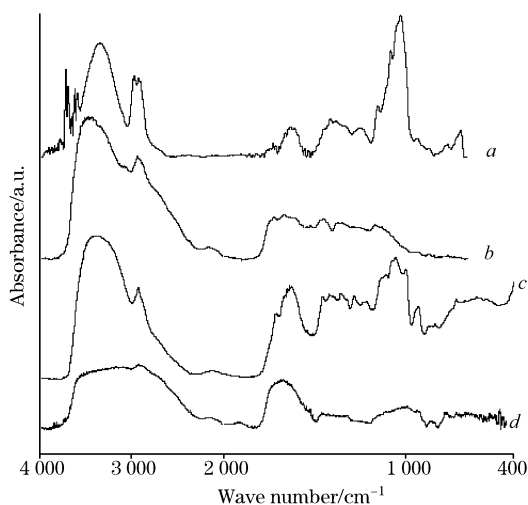


Fig. 1 Different examination of *Paeonia lactiflora* Pall. (Zhejiang) in FTIR

a: Direct assay method; b: DRIFTS;  
c: Extract-smear method; d: Pressed disc method

从图 1 可以发现,采用常规压片法和漫反射制样所测得的 FTIR 中的吸收峰比较平滑且比较宽,吸收峰位比较难确定,这可能是由于存在有来自散射、基体及其他吸收物的干扰影响。而采用有机溶剂萃取后进行测定,则由于存在有机溶剂的干扰而使鉴定出现困难,故本文用萃取后的液体先进行浓缩,所得浸膏进行涂渍法测定 FTIR。而测得的红外光谱,尽管其 FTIR 图谱清晰,但操作较为繁杂。若采用不同的溶剂,同一溶剂不同的温度及萃取时间,所得到的 FTIR 均有所差别,而涂膜时的厚度不同,其 FTIR 重复性不好,从而影响分析鉴定。而采用 OMNI 采样器直接测定法所得到的东白芍木质部的 FTIR,由于采用的是直接测定法,故增大了测定的准确性,且吸收峰位的确定比较直观。所以本文采用 OMNI 采样器直接测定法进行药材样品的 FTIR 测定。

### 3.2 白芍木质部与外表皮部的 FTIR 比较

图 2 和图 3 分别为杭白芍木质部及外表皮部的 FTIR 图谱。

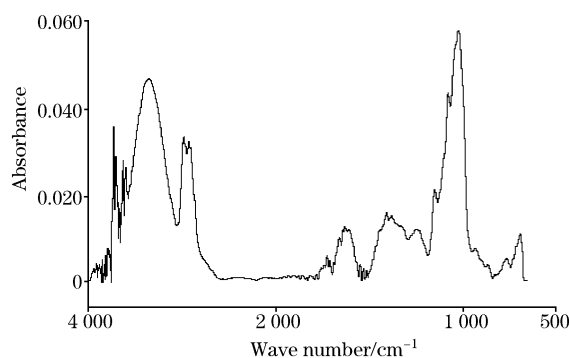


Fig. 2 FTIR of xylem of *Paeonia lactiflora* Pall. (Zhejiang)

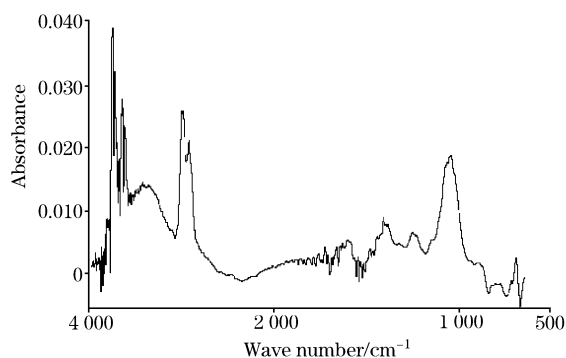


Fig. 3 FTIR of outer layer parts of cuticle of *Paeonia lactiflora* Pall. (Zhejiang)

从图 2 和图 3 的比较可以发现,白芍所含有的芍药苷及其衍生物羟基芍药苷、苯甲酰芍药苷、芍药内酯苷、新芍药苷及苯甲酸<sup>[6]</sup>等分子中的羰基吸收  $1727, 1713$  及  $\text{C—O—C}$  的吸收  $1254, 1150$ (双带)木质部(吸光度分别为  $0.0058, 0.0045, 0.0119, 0.0210$ )均比外表皮部( $0.0039, 0.0029, 0.0086, 0.0081$ )的吸收要强,这可能是木质部的芍药苷及其衍生物含量比外表皮部大的缘故,但两者的吸收峰位基本相同,所不同的仅是吸光度的大小差别。传统的药用白芍制法是在去皮后再行炮制,但本文实验结果显示两者所含化学成分相同,说明药用白芍可以包括外表皮。

### 3.3 不同产地的白芍木质部 FTIR 比较

由于白芍木质部和外表皮部的 FTIR 吸收峰位基本相同,故以木质部为例进行比较。图 4 至图 5 为不同产地的药典白芍外表皮部的 FTIR。

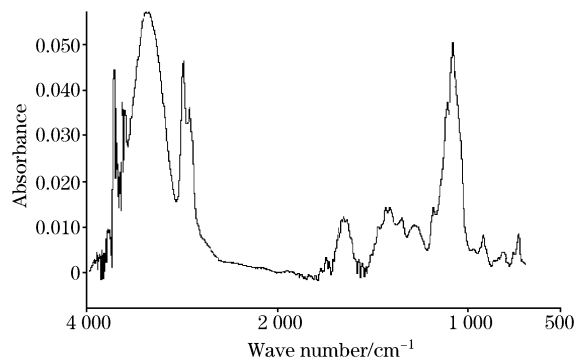
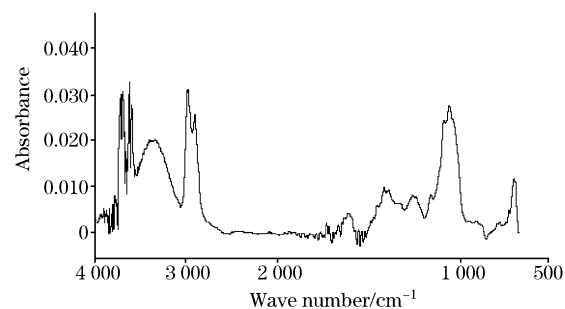
其相关的吸收峰及峰强见表 1(以芍药苷及其衍生物分子中的酯羰基、 $\text{C—O—C}$  的吸收、 $\text{C=C}$  伸缩振动及  $=\text{C—H}$  面外弯曲等比较强的吸收为例)。

从表 1 中可以发现,不管是芍药苷及其衍生物分子中的酯羰基、 $\text{C—O—C}$  的吸收还是苯环上  $\text{C=C}$  伸缩振动及  $=\text{C—H}$  面外弯曲等吸收,最强的都是杭白芍,而亳白芍和川白芍则互有强弱,但相差不大。提示杭白芍所含有效药

**Table 1** The absorbance of xylem of *Paeonia lactiflora* Pall. from different habitat

	1 727 cm <sup>-1</sup>	1 713 cm <sup>-1</sup>	1 608 cm <sup>-1</sup>	1 483 cm <sup>-1</sup>	1 254 cm <sup>-1</sup>	1 150 cm <sup>-1</sup>	869 cm <sup>-1</sup>	773 cm <sup>-1</sup>	718 cm <sup>-1</sup>
Zhejiang	0.005 8	0.004 5	0.011 9	0.004 9	0.011 9	0.021 0	0.006 4	0.005 4	0.007 9
Anhui	0.001 2	0.000 5	0.009 7	0.002 1	0.008 6	0.012 3	0.006 3	0.002 9	0.002 5
Sichuan	0.001 9	0.000 9	0.003 4	0.002 2	0.007 8	0.008 0	0.001 7	0.002 2	0.004 5

用成分最高,其质量在药典中应为最佳。

**Fig. 4** FTIR of xylem of *Paeonia lactiflora* Pall. (Anhui)**Fig. 5** FTIR of xylem of *Paeonia lactiflora* Pall. (Sichuan)

### 3.4 二阶导数 FTIR 法分析

二阶导数 FTIR 的特点是灵敏度,尤其是选择性获得显著提高,能有效地消除基体的干扰,并运用于多组分试样。基于纵坐标为  $T\%$  的 FTIR 进行二阶导数转换后所出现的正峰值与 FTIR 的吸收峰相对应,而植物中药材本身是一个大的混合物,从特征吸收峰的指认能确定出是否含有某一成分。采用二阶导数处理后的样品及芍药苷的 FTIR 可以发现,从白芍的二阶导数 FTIR 中都能找出芍药苷所对应的吸收峰,这也说明可以采用二阶导数法来进行测试。而不同产地的白芍木质部的 2 000~650 cm<sup>-1</sup> 范围的二阶导数 FTIR 正峰值,采用统计学峰位一致率检验后,结果杭白芍与亳白芍(在 4 cm<sup>-1</sup> 波长区域单位)基本一致 ( $\chi^2 = 0.000$ ,  $p = 1.000$ ),与川白芍 ( $\chi^2 = 0.000$ ,  $p = 1.000$ ),基本不存在差异。提示三者含有相同的化学成分。

## 4 结 论

植物中药材成分比较复杂,可以把中药材看做是一个大的混合物,对于不同的药材,其主要成分也不相同,在 FTIR 中产生不同的吸收,同一物质的吸收峰强度也不会相同,这样就可以采用 FTIR 法进行植物中药材质量的研究。由于 OMNI 采样器是样品与锗晶片表面平整且充分接触,这样就可以直接、快速地进行植物中药材不同部位的比较,增加测定的准确性。实验结果显示,可以采用 FTIR 直接测定法进行白芍的质量测定。

## 参 考 文 献

- [1] The Pharmacopoeia Committee of People's Republic of China(中华人民共和国药典委员会). Pharmacopoeia of Peoples's Republic of China(中华人民共和国药典·2000, Vol I). Beijing: Chemical Industry Press(北京:化学工业出版社), 2000. 78.
- [2] CHENG Cun-gui, SUN Cui-rong, PAN Yuan-jiang(程存归, 孙翠荣, 潘远江). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(9): 1055.
- [3] CHENG Cun-gui(程存归). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(2): 282.
- [4] CHENG Cun-gui, RUAN Yong-ming, LI Bing-lan(程存归, 阮永明, 李冰岚). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(11): 1355.
- [5] CHENG Cun-gui, YING Tao-kai(程存归, 应桃开). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(1): 36.
- [6] SONG Li-ren, HONG Xun, DING Xu-liang, et al(宋立人, 洪 恂, 丁绪亮, 等). Modern Lexicon of Traditional Chinese Pharmacology (现代中药学大辞典). Beijing: People's Health Publishing House(北京:人民卫生出版社), 2001. 678.

# Application of FTIR Spectroscopy to the Analysis of Quality Mensuration of *Paeonia Lactiflora* Pall. from Native Habitat

HONG Qing-hong<sup>1,2</sup>, CHENG Ze-feng<sup>2</sup>, CHENG Cun-gui<sup>2</sup>

1. College of Materials and Chemical Engineering, Jinhua College of Profession and Technology, Jinhua 321017, China

2. College of Chemistry and Life Science, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China

**Abstract** In the present paper, different mensurations of Fourier transform infrared spectra for the analysis of *Paeonia lactiflora* Pall. were compared. FTIR mensuration was applied to the analysis of quality of xylem and outer layer of *Paeonia lactiflora* Pall. from native habitat. The results revealed that the chemical contents are the same in both the xylem and outer layer of *Paeonia lactiflora* Pall. . But outer layer has less paeoniflorin and its derivatives than in xylem of *Paeonia lactiflora* Pall. . Different habitats of xylem of *Paeonia lactiflora* Pall. . were Hanzhou, Anhui and Sichuan. The results indicated that the quality with habitat in Zhejiang is the best among the three.

**Keywords** Fourier transform infrared spectroscopy; *Paeonia lactiflora* Pall. ; Quality; Mensuration

(Received Jun. 8, 2005; accepted Sep. 8, 2005)

## 第 35 届国际光谱大会 将于 2007 年 9 月 23~27 日在厦门召开

国际光谱会议 (Colloquium Spectroscopicum Internationale, CSI) 是世界谱学研究领域的顶级峰会之一。第 35 届国际光谱大会 (CSI XXXV) 将于 2007 年 9 月 23~27 日在厦门召开。这是 CSI 自 1949 年以来首次在我国举行。这次谱学盛会由国家自然科学基金委、中国化学会、中国物理学会、中国光谱学会以及厦门市政府主办,由厦门大学承办;会议主席由黄本立和方肇伦院士担任。会议主要议题包括:

- (1) Atomic Spectrometry (AAS, AES, AFS, Plasma, etc.);
- (2) Molecular Spectrometry (UV-VIS, IR, Raman, Chemiluminescence/Fluorescence/Phosphorescence, NMR, etc.);
- (3) Mass Spectrometry;
- (4) Laser Spectrometry;
- (5) Hyphenated Techniques (with  $\mu$ -TAS, HPLC, CE, etc.);
- (6) X-Ray and Synchrotron Spectroscopy;
- (7) Chemometrics

同时组织 Elemental Speciation, Environmental Analysis, Frontier of Mass Spectrometry, Spectroscopic Sensing of Bio-related Species, Spectroscopy for Nanomaterials 和 Surface-enhanced Spectroscopy 等专题研讨会;还将举办光谱/质谱仪器、部件及周边设备、相关样品化学/物理预处理设备等等的展览会。会议计划邀请 5 位世界一流水平的光谱/质谱学家作大会报告和 30 位在光谱/质谱相关研究领域中的知名学者作主题/特邀报告。第 35 届 CSI 的举行将是我国谱学研究者向世界介绍自己研究工作、与同行进行学术交流并增进友谊的一次良机。我们竭诚欢迎全国高等院校、科研机构 and 产业部门中从事谱学研究的同行和仪器厂商的朋友们来厦门参加这次谱学界的盛会。详细信息请浏览 [www.csixxxv.org](http://www.csixxxv.org)

联系方式:厦门大学化学系 CSI 秘书处;邮政编码:361005;电话/传真:0592-2181810;

电子邮件:secrcsi@xmu.edu.cn

重要日期:第二轮通知 2007 年 2 月 10 日

论文摘要截止期 2007 年 4 月 15 日

提前注册截止期 2007 年 5 月 15 日