

硫磺熏蒸前后党参红外光谱特征变化规律

赵玉英^{1*}, 张娟娟², 王颖莉²

(1. 太原科技大学 化学与生物工程学院, 太原 030021; 2. 山西中医学院, 太原 030024)

[摘要] 目的:研究硫磺熏蒸前后党参红外光谱的特征变化规律,为党参药材的质量控制提供鉴别依据。方法:对党参药材以不同比例的硫磺进行熏蒸,采用傅里叶变换红外光谱法对熏蒸前后的党参药材、党参醇提物和党参水提物进行红外图谱及二阶导数图谱分析。结果:对于党参药材、党参醇提物和党参水提物3种分析对象来说,其各自的未熏党参与硫磺熏蒸党参在红外光谱上的差别并不明显,而通过具有高分辨力的二阶导数光谱分析后,可得到明显的差别变化。二阶导数光谱显示,对于党参药材,硫磺熏蒸前后的吸收峰在 $1\ 500\sim 1\ 600\text{ cm}^{-1}$ 峰强变化比较明显,而对于党参醇提物和水提物来说,在 $1\ 500\sim 1\ 600, 1\ 715\text{ cm}^{-1}$ 处峰强变化明显,且随熏蒸党参硫磺用量的不同峰强有各自的变化规律。结论:利用硫磺熏蒸前后党参红外光谱的变化规律,可快速、高效地鉴别党参是否经过硫磺熏蒸处理,为党参药材的质量控制提供鉴别依据。

[关键词] 党参; 硫磺熏蒸; 红外指纹光谱; 二阶导数

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2015)10-0063-04

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2015100063

Change Regulation on Infrared Fingerprint Spectra of Codonopsis Radix Before and After Sulfur-fumigated Process ZHAO Yu-ying^{1*}, ZHANG Juan-juan², WANG Ying-li² (1. *Taiyuan University of Science and Technology, Institute of Chemical and Biological Technology, Taiyuan 030021, China*; 2. *Shanxi University of Traditional Chinese Medicine, Taiyuan 030024, China*)

[Abstract] **Objective:** Study the change regulation on FTIR spectra of Codonopsis Radix before and after sulfur-fumigated process, and provide a basis for quality control of Codonopsis Radix. **Method:** Different quantities of sulfur were used to fumigate Codonopsis Radix. The powder, alcoholic and aqueous extracts of Codonopsis Radix before and after sulfur-fumigated processes were analyzed by FTIR, the further analysis was used by second derivative infrared spectroscopy. **Result:** Before and after sulfur-fumigated process, the difference of FTIR spectra was not obvious, while through high resolution of second derivative infrared spectroscopy the distinction was showed. The messages of infrared spectra are as follows: for powder of Codonopsis Radix, the height of absorption peaks in the range of $1\ 500\sim 1\ 600$ had obvious difference. And for alcoholic extract and aqueous extract, the same feature had appearance in the range of $1\ 500\sim 1\ 600\text{ cm}^{-1}$, $1\ 715\text{ cm}^{-1}$. The height of absorption peaks of powder of Codonopsis Radix had a regular change along with the quantity of sulfur. **Conclusion:** The change regulation on FTIR spectra before and after sulfur-fumigated process could be utilized to distinguish the Codonopsis Radix whether or not to be sulfur-fumigated, and provide a basis for quality control.

[Key words] Codonopsis Radix; sulfur-fumigated process; infrared fingerprint spectra; second derivative

党参具有健脾益肺、养血生津的功效,用于脾肺气虚、食少倦怠、咳嗽虚喘、气血不足、面色萎黄、心悸气短、津伤口渴、内热消渴^[1]。党参不易保存,传统常采用硫磺熏蒸的办法加以处理,以达到美化外观和防霉生虫的目的。经硫磺熏蒸后,药材中可能

会有大量的二氧化硫及有害重金属残留,危害人体健康,且会使药材的疗效和质量降低^[2]。红外光谱技术作为中药鉴别的辅助手段近年来发展较快,有制样简单、整体特征性强、检测成本低、操作便捷等特点。中药红外光谱特征的差异在一定程度上反映

[收稿日期] 20141206(008)

[基金项目] 山西省科技攻关项目(20130313015-2)

[通讯作者] * 赵玉英, 硕士, 副教授, 从事精细化学品的开发及生物质应用化学研究, Tel:13753180752, E-mail: yzhaoy1994@163.com

了化学成分的差异^[3],可为建立直接、快速和准确评价药材质量提供依据。近年来,有学者利用傅里叶变换红外光谱对硫磺熏蒸菊花、白芍及当归等中药材进行了相应地鉴别^[4-6],而利用该方法对硫磺熏蒸党参的鉴别尚未见报道。

为考察硫磺熏蒸技术对党参药材质量的影响,本研究采用傅里叶变换红外光谱技术对硫磺熏蒸前后的党参药材、党参醇提物及党参水提物进行红外图谱及二阶导数图谱分析,归纳出相应的红外特征变化规律,以期对党参药材的质量控制提供鉴别参考。

1 材料

党参来源于甘肃长征药业科技有限公司(产地甘肃,批号20130701)。经山西中医学院裴香萍副教授鉴定为素花党参 *Codonopsis pilosula* var. *modesta* 的干燥根。

Spectrum One 傅里叶变换红外光谱仪(Perkin-Elmer 公司),JA4003 型精密电子天平(上海良平仪器仪表有限公司)。升华硫(S₆,生产日期2013-09-24,天津市化学试剂批发公司)。其他试剂为分析纯。

2 方法与结果

2.1 红外光谱条件 采用 Spectrum One 傅里叶变换红外光谱仪,硅碳棒光源,Deuterated triglycine sulfate detector(DTGS)检测器,分辨率4 cm⁻¹,32次扫描累加,在4 000~400 cm⁻¹内进行检测。

2.2 样品制备

2.2.1 党参的硫磺熏蒸 精密称量升华硫(0,0.060,0.072,0.084,0.096,0.120 g),置于罐底部,将7 g 党参粉末(过2号筛)用4层纱布包裹,悬于罐顶,用保鲜膜密封,置于电炉加热,待硫反应结束,停止加热,与药材反应12 h后取出药材。制备6批熏硫党参,标为1~6号。

2.2.2 党参乙醇提取部分 取党参药材粉末2 g,置圆底烧瓶中,加45%乙醇50 mL,称定质量,水浴锅加热煮沸1 h,自然冷却,用45%乙醇补足失重,滤纸滤过,取续滤液15 mL,蒸干溶剂,105℃干燥3 h,置于干燥器中干燥30 min,称定质量,备用。

2.2.3 党参蒸馏水提取部分 取党参药材粉末2 g,置圆底烧瓶中,加蒸馏水50 mL,称定质量,水浴锅加热煮沸1 h,自然冷却,用蒸馏水补足失重,滤纸滤过,取续滤液15 mL,蒸干溶剂,105℃干燥3 h,置于干燥器中干燥30 min,称定质量,备用。

2.3 党参药材及党参提取物的红外测定 取不同配比硫磺熏蒸项下的党参药材粉末、党参醇溶性浸出物及水溶性浸出物各2 mg,分别与200 mg 溴化钾

粉末一起研磨,至混合均匀,压片成厚度约1 mm的锭片,将锭片放入红外光谱仪样品室,按照2.1项下光谱条件测定。

2.4 光谱结果数据分析^[7-8] 将得到的红外图谱用 OMNIC 软件进行自动基线校正、平滑,4 000 cm⁻¹处归一化处理,得到经归一化后的红外图谱;再将数据带入 Origin 8.0 软件求导数得到二阶导数图谱。

2.5 党参药材的红外光谱 党参药材的红外图谱见图1。一维图谱中3 400 cm⁻¹左右处有一宽钝峰,为-OH的伸缩振动峰,2 930 cm⁻¹处为亚甲基的C-H反对称伸缩振动峰,A处有一组较小、尖锐而紧邻的糖峰,分别位于868,815,775 cm⁻¹处,再结合1 054 cm⁻¹处糖苷类C-O的伸缩振动峰,可推测党参药材中富含党参多糖类物质,这与以往文献中报道的党参中主要成分之一为党参多糖的结论相一致^[9];1 637 cm⁻¹处对应为芳香族醛或酮结构的共轭C=O的伸缩振动峰,说明党参中也含有芳香类物质;1 737 cm⁻¹处对应较锐、较小的C=O峰,再结合1 245 cm⁻¹处的C-O-C弯曲振动峰,可推测党参中也含有有机脂类物质,与文献中的党参中含有党参炔苷和党参内酯的结论相符^[10]。

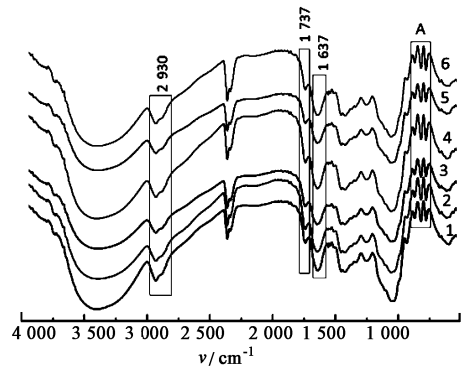
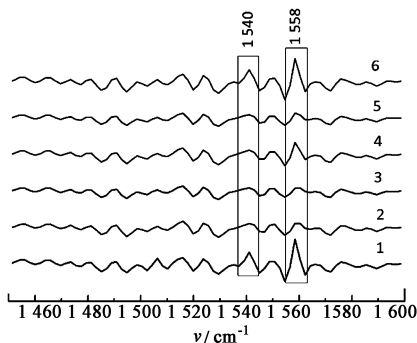


图1 不同配比硫磺熏蒸党参药材的红外光谱

Fig.1 One-dimensional infrared spectra of Codonopsis medicine

采用不同配比硫磺熏蒸过的党参药材在红外图谱上的峰数、峰形、峰位基本一致,说明硫磺熏蒸前后的党参药材在红外原图上的区别并不明显,要精确比较它们之间的不同,应采用分辨力更高的二阶导数图谱进一步分析。本次党参药材的二阶导数图谱选取了区别较明显的1 450~1 600 cm⁻¹进行分析研究,结果见图2。硫磺熏蒸前后的党参药材在1 540,1 558 cm⁻¹两处的峰强变化较为明显,表现为样品1和6的峰强较锐、较强,其他则相对弱钝一些。

2.6 党参醇提物的红外光谱 党参醇提物的红外图谱见图3,特征二阶导数图谱见图4,5。



1~6. 6 批熏硫党参(图3~7同)

图2 党参药材 1400~1600 cm⁻¹ 二阶导数谱

Fig.2 Second derivative spectra of Codonopsis medicine from 1400-1600 cm⁻¹

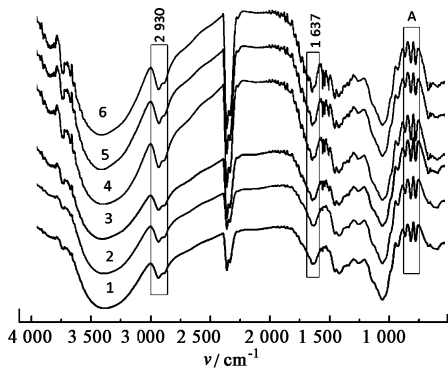


图3 不同配比硫磺熏蒸党参醇提物的红外光谱

Fig.3 One-dimensional infrared spectra of Codonopsis alcoholic extracts before and after Sulfur-fumigated process

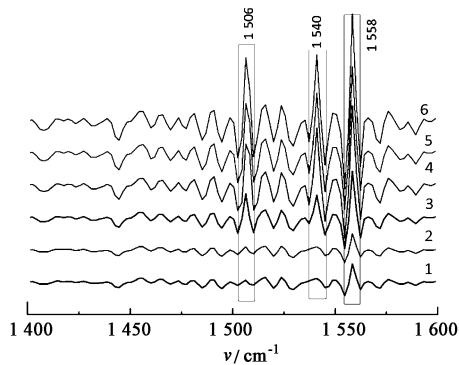


图4 党参醇提物 1400~1600 cm⁻¹ 二阶导数谱

Fig.4 Second derivative spectra of Codonopsis alcoholic extracts from 1400-1600 cm⁻¹

党参醇提物和党参药材的红外光谱图峰形、峰位基本一致,说明醇提物和药材相比,大体上的成分并未发生改变,最明显的区别在于,党参醇提物的红外光谱图中 1737 cm⁻¹ 处的 C=O 吸收峰消失不见,经二阶导数图谱放大后才可分辨在 1737 cm⁻¹ 处出现吸收峰且峰强变弱,说明经过醇提以后,有机

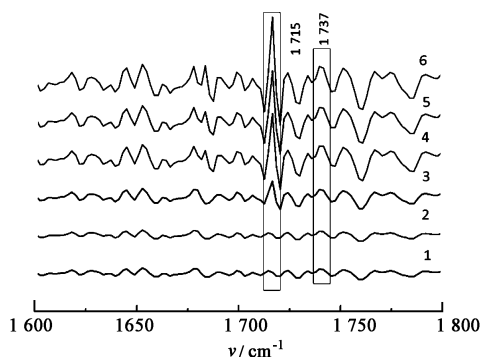


图5 党参醇提物 1600~1800 cm⁻¹ 二阶导数谱

Fig.5 Second derivative spectra of Codonopsis alcoholic extracts from 1600-1800 cm⁻¹

脂类物质相对减少。

对于党参醇提物,选取了二阶导数图谱上区别较明显的 1400~1600 cm⁻¹ 及 1600~1800 cm⁻¹ 波数进行分析研究,发现在这两个波段范围内,各个相应的峰都呈现出 1 到 6 组峰强逐渐增大的趋势,其中在 1506,1540,1558,1715 cm⁻¹ 处峰强增大的趋势更为强烈,说明对于醇提物来说,随着熏蒸党参硫磺用量的增大,相应的峰强也有随之增大的趋势,实际生产中可利用这一规律,鉴别经醇提后的党参是否经过硫磺熏蒸操作,且可初步判断硫磺用量。

2.7 党参水提物的红外光谱 党参水提物的红外图谱见图 6,特征二阶导数图谱见图 7,8。

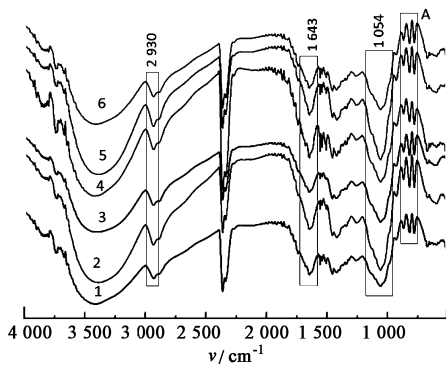


图6 不同配比硫磺熏蒸党参水提物的红外光谱

Fig.6 One-dimensional infrared spectra of Codonopsis aqueous extracts before and after Sulfur-fumigated process

将党参水提物的红外光谱图与党参药材、醇提物相比较,可看出其红外图谱之间基本一致,党参多糖、芳香类物质、内酯类物质等成分在水提物的图谱上均有很好的对应;并且可以看出,水提物和醇提物的图谱间相似度更高,水提物的红外原图中 1737 cm⁻¹ 处的吸收峰不明显,而经二阶导数图谱放大后又显示出 1737 cm⁻¹ 处的峰,说明水提之后含 C=O

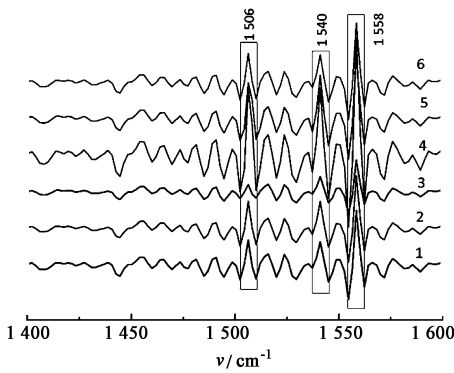


图 7 党参水提取物 1 400 ~ 1 600 cm^{-1} 二阶导数谱
Fig. 7 Second derivative spectra of Codonopsis aqueous extracts from 1 400-1 600 cm^{-1}

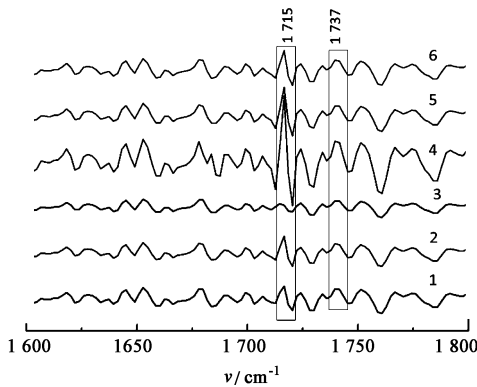


图 8 党参水提取物 1 600 ~ 1 800 cm^{-1} 二阶导数谱
Fig. 8 Second derivative spectra of Codonopsis aqueous extracts from 1 600-1 800 cm^{-1}

官能团的成分大大减少。

党参水提取物也选取了二阶导数图谱上区别较明显的 1 400 ~ 1 600 cm^{-1} 及 1 600 ~ 1 800 cm^{-1} 进行分析研究,发现在 1 506, 1 540, 1 558, 1 715 cm^{-1} 处峰强变化很明显,且经硫磺熏蒸过的党参比未熏的党参峰强要相对较强,但不同于醇提取物的是,4 组的峰强最强,其次为 5, 6, 2 组,并未呈现出随硫磺用量的增大而峰强依次加大的趋势。同样,可依据水提取物的分析结果判断现实生产中,党参水提取物的原药材之前是否进行过硫磺熏蒸处理,从而为党参的质量控制提供相应的鉴别依据。

3 结论

本实验通过对党参药材以不同比例的硫磺进行熏蒸后,运用傅里叶变换红外光谱技术对熏蒸前后党参药材、党参醇提取物及党参水提取物进行红外图谱及二阶导数图谱分析,得到党参药材、醇提取物及水提取物三者的红外图谱基本一致,说明三者所含的成分大致相同,且红外图谱中较明显的峰位如 3 400, 2 930,

1 045, 868, 815, 775, 1 637 cm^{-1} 及 1 245 cm^{-1} 等可对应为党参中的多糖类、芳香类及内酯类等成分,这与以往文献的研究结果一致^[9-10]。但是,经醇提和水提后的党参图谱在 1 737 cm^{-1} 处的吸收峰明显减弱,说明其中含 C = O 官能团的相应成分明显减少。

本实验还对党参药材、醇提取物及水提取物三者的二阶导数图谱作了更精确的分析,得到经硫磺熏蒸过的党参与未熏蒸党参的某些吸收峰峰强之间存在明显差异,虽然三者各自的峰强变化规律不尽相同,但是均表现为在 1 540, 1 558, 1 715 cm^{-1} 等处的吸收峰峰强变化明显。对于党参药材来说,可直接通过眼观、鼻问、口尝的方式快速判断药材是否经过硫磺熏蒸处理,而对于党参醇提取物及水提取物来说,可采用本研究得到的分析结果进行辅助判断,通过分析提取物的红外二阶导数谱上 1 500 ~ 1 600, 1 715 cm^{-1} 处的峰强变化情况,快速、有效地鉴别出这些提取物的原药材是否经过硫磺熏蒸处理,以此为药材的质量控制提供一定的手段。

[参考文献]

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[S]. 北京: 中国医药科技出版社, 2010: 264-265.
- [2] 杨智海, 宋莉, 乔荣霞, 等. 中药外源性有害残留物二氧化硫的研究进展[J]. 药物分析杂志, 2010, 30(11): 2246.
- [3] 冀宪领, 盖英萍, 牟志美, 等. 白僵蚕的红外指纹图谱鉴别研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(1): 66-69.
- [4] 赵花荣, 温树敏, 冯雅琪, 等. 利用傅里叶变换红外光谱法鉴别菊花中硫磺残留[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(6): 1110.
- [5] 刘静静, 刘晓, 李松林, 等. 傅里叶变换红外光谱法快速鉴别硫磺熏蒸白芍药材[J]. 南京中医药大学学报, 2010, 26(5): 356.
- [6] 姜雅静, 蔡皓, 刘晓, 等. 傅里叶变换红外光谱快速鉴别当归与硫磺熏蒸当归的研究[J]. 中国中药杂志, 2012, 37(8): 1127-1132.
- [7] 李亚妮, 魏凤华, 季新燕, 等. 远志药材及醇溶性浸出物的 FTIR 研究[J]. 中国现代应用药学, 2014, 31(2): 159-164.
- [8] 王颖莉, 李亚妮, 宋强, 等. 基于 FTIR 和 HPLC 的葛根化学成分整体分析与评价[J]. 世界科学技术——中医药现代化, 2014, 16(2): 379-387.
- [9] 黄冬兰, 徐永群, 陈小康. 党参及其水提取物的红外光谱研究[J]. 分析科学学报, 2014, 30(3): 417-420.
- [10] 刘养清, 赵国峰, 韩雪, 等. 傅里叶变换红外光谱法简便快速鉴别不同生长年限党参的质量[J]. 中国药房, 2009, 20(24): 1879-1881.

[责任编辑 顾雪竹]