

## 栀子不同炒制饮片的红外光谱分析

李普玲<sup>1,2</sup>, 陈建红<sup>1,2</sup>, 刘慧<sup>2</sup>, 麻印莲<sup>2</sup>, 陈影<sup>2</sup>, 刘梦娇<sup>2,3</sup>, 李玲云<sup>1,2</sup>, 张村<sup>2\*</sup>, 图雅<sup>2\*</sup>

(1. 河南中医药大学, 郑州 450008;

2. 中国中医科学院 中药研究所, 中医药发展中心, 北京 100700;

3. 哈尔滨商业大学 生命科学与环境科学研究中心, 哈尔滨 150076)

**[摘要]** 目的:对栀子不同炒制饮片的红外光谱进行比较分析,建立鉴别栀子不同炒制饮片的方法。方法:采用红外光谱法和二维相关光谱技术,以京尼平苷为参照,比较栀子不同炒制饮片红外图谱,揭示其变化规律。结果:以对照品比对法指认归属了栀子不同炒制饮片的特征指纹峰;生栀子、焦栀子、栀子炭的一维图谱峰形相似;在二阶导数图谱中生栀子特征峰在 $1\ 228\ \text{cm}^{-1}$ 处,焦栀子特征峰在 $1\ 235\ \text{cm}^{-1}$ 处,而栀子炭特征峰在 $1\ 241\ \text{cm}^{-1}$ 处;在二维相关红外光谱的 $1\ 300\sim 1\ 800\ \text{cm}^{-1}$ 波段,生栀子的最强自动峰为 $1\ 636\ \text{cm}^{-1}$ ,焦栀子的最强自动峰为 $1\ 640\ \text{cm}^{-1}$ ,栀子炭的最强自动峰为 $1\ 740\ \text{cm}^{-1}$ 。结论:红外光谱法结合二维相关光谱技术可用于鉴别栀子不同炒制饮片。

**[关键词]** 栀子; 饮片; 炒制; 京尼平苷; 红外光谱

**[中图分类号]** R283.1;R284.1;O657.33 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2015)22-0082-04

**[doi]** 10.13422/j.cnki.syfjx.2015220082

### Analysis of Different Processed Products of Gardeniae Fructus Using Infrared Spectroscopy Technique

LI Pu-ling<sup>1,2</sup>, CHEN Jian-hong<sup>1,2</sup>, LIU Hui<sup>2</sup>, MA Yin-lian<sup>2</sup>, CHEN Ying<sup>2</sup>, LIU Meng-jiao<sup>2,3</sup>, LI Ling-yun<sup>1,2</sup>, ZHANG Cun<sup>2\*</sup>, TU Ya<sup>2\*</sup> (1. Henan University of Traditional Chinese Medicine, Zhengzhou 450008, China; 2. Institute of Chinese Materia Medica, Development of Traditional Chinese Medicine Center, China Academy of Chinese Medical Sciences, Beijing 100700, China; 3. Center of Research on Life Sciences and Environmental Sciences, Harbin University of Commerce, Harbin 150076, China)

**[Abstract]** **Objective:** To establish a method for identifying different processed products of Gardeniae Fructus by comparing their infrared spectroscopy. **Method:** Infrared spectroscopy and two-dimensional spectroscopies as well as reference of geniposide were employed to distinguish three different processed products of Gardeniae Fructus so as to find their change variation. **Result:** One-dimensional spectrum pattern of three different processed products of Gardeniae Fructus was similar. In the second derivative spectra, characteristic peaks of raw, stir-baked and fried into carbon of Gardeniae Fructus were  $1\ 228$ ,  $1\ 235$ ,  $1\ 241\ \text{cm}^{-1}$ , respectively. In two-dimensional correlation infrared spectrum during  $1\ 300\sim 1\ 800\ \text{cm}^{-1}$ , the strongest automatic peaks of raw, stir-baked and fried into carbon of Gardeniae Fructus were  $1\ 636$ ,  $1\ 640$ ,  $1\ 740\ \text{cm}^{-1}$ , respectively. **Conclusion:** Infrared spectroscopy and two-dimensional spectroscopies can be used to identify different processed products of Gardeniae Fructus.

**[Key words]** Gardeniae Fructus; pieces; stir-frying; geniposide; infrared spectroscopy

栀子始载于《神农本草经》<sup>[1]</sup>,临床常用的炮制 是利用有机物在中红外光谱区的电磁波的光学特  
品有炒栀子、焦栀子、栀子炭等<sup>[2]</sup>。红外光谱技术 性,研究有机化合物分子的振动跃迁基频,为化合物

**[收稿日期]** 20150919(010)

**[基金项目]** 国家自然科学基金项目(81173553,81473356);中国中医科学院自选课题(ZZ2014053)

**[第一作者]** 李普玲,在读硕士,从事饮片质量评价及炮制原理研究,Tel:010-64087690,E-mail:18311488419@163.com

**[通讯作者]** \*张村,研究员,博士生导师,从事中药化学、中药炮制研究,Tel:010-64087690,E-mail:zhc95@163.com;

\*图雅,教授,从事民族药(中药)发展战略及药效物质基础研究,Tel:010-64014411-2331,E-mail:tuya126@126.com

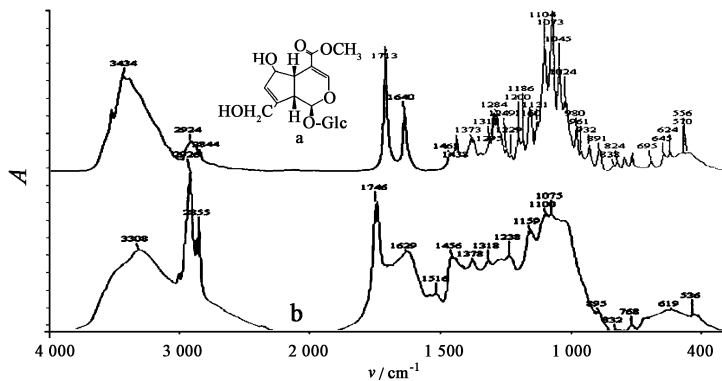
的结构鉴定提供信息,近年来被广泛运用于中药材的定性鉴定<sup>[3]</sup>,样品制备简单,仪器设备普及性强,具有操作方便、快速、无损、图谱准确性高、重复性好等优点<sup>[4]</sup>。其一维红外光谱可显示样品指纹特征图谱,二阶导数谱可提高图谱分辨率,使各样品红外特征更加突出,二维相关谱更能直观地反映出各样品在热微扰条件下的动态红外光谱特征<sup>[5-6]</sup>,三者可以对复杂体系样本进行分析与鉴定。本实验采用一维红外光谱、二阶导数谱及二维相关谱分析鉴定生栀子、焦栀子、栀子炭,并以京尼平苷为参照,比较不同炮制品的红外图谱特征差异,从整体上分析炮制过程对栀子饮片的影响。

### 1 材料

Spectrum GX 型红外光谱仪(美国 PerkinElmer 公司),502886 型可编程温度控制单元(美国 Love Controls 公司),FW-5 型压片机(天津博天胜达科技发展公司)。京尼平苷(自制,经 HPLC 面积归一化法测定纯度 >98%);栀子药材购于安徽亳州药材市场,经张村研究员鉴定为茜草科植物栀子 *Gardenia jasminoides* 的干燥成熟果实,生栀子、焦栀子、栀子炭均由安徽沪谯中药科技有限公司提供,样品经粉碎机打碎成粉末,过 200 目筛。

### 2 方法与结果

#### 2.1 红外光谱(IR)分析 取京尼平苷、生栀子、焦



a. 京尼平苷;b. 生栀子

图 1 京尼平苷和生栀子的一维 IR

Fig. 1 1D IR of geniposide and *Gardeniae Fructus*

2.3 栀子不同炒制品的一维 IR 分析 栀子不同炮制品的 IR 较为相似,见图 2,但在吸收峰的位置、强度、形状上都有一定的区别。从图谱整体上看,3 308 ~ 3 342  $\text{cm}^{-1}$  处为 O-H 的伸缩振动吸收峰;2 926  $\text{cm}^{-1}$  附近为亚甲基 C-H 不对称伸缩振动吸收峰;2 854  $\text{cm}^{-1}$  附近为亚甲基 C-H 对称伸缩振动中强吸收峰;各样品在 1 746  $\text{cm}^{-1}$  附近有 C = O 振

动峰,说明各饮片样品均含有酯基类成分如京尼平苷类、二萜色素类等成分,与文献报道一致;1 456  $\text{cm}^{-1}$  附近有甲基不对称弯曲振动峰;糖类的振动带主要集中在 950 ~ 1 200  $\text{cm}^{-1}$ 。生栀子中 1 629  $\text{cm}^{-1}$  处峰逐渐向低频移动出现在至栀子炭的 1 622  $\text{cm}^{-1}$  处,且强度明显增强,推测可能是栀子中含有酯基的成分在炮制过程中发生了变化。

栀子、栀子炭分别与溴化钾按质量比 1:100 混合,研末,压片,进行 IR 扫描。扫描范围 400 ~ 4 000  $\text{cm}^{-1}$ ,扫描信号累加数 16 次,光程差(OPD)速度 0.2  $\text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,扫描时扣除  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的干扰。将所压制样品装入变温附件,控温范围 50 ~ 120  $^\circ\text{C}$ ,每隔 10  $^\circ\text{C}$  进行 1 次 IR 扫描,升温速率 2  $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。利用 Spectrum v6. 3. 5 操作软件获得二阶导数图谱。采用清华大学自行设计的二维相关分析软件进行分析,对系列动态 IR 进行分析,获取二维相关 IR。

#### 2.2 栀子中京尼平苷的一维 IR 特征分析

京尼平苷为栀子的主要药效成分,以京尼平苷为参照,对生栀子的主体成分进行归属分析,见图 1。结果显示生栀子和京尼平苷对照品在 3 308 ~ 3 434  $\text{cm}^{-1}$  处均含有强而宽 O-H 的伸缩振动峰,在 1 640 (1 629),1 515(1 516),1 465(1 456)(苯环骨架振动),1 713(1 746)  $\text{cm}^{-1}$  (=C-O) 附近均有特征吸收,二者的主体峰形状和峰位置都很相似。其中京尼平苷 1 640  $\text{cm}^{-1}$  与生栀子 1 629  $\text{cm}^{-1}$  相比有一定的位差,可能与栀子中其他成分所含 C = O 基团相关,如二萜色素类成分等,相应的京尼平苷(生栀子)的 1 713(1 746) (=C-O),1 229(1 238)  $\text{cm}^{-1}$  的位差也与栀子中含有的其他成分类似官能团相关。京尼平苷、生栀子一维 IR 的特征峰官能团指认见表 1。

表 1 京尼平苷(生栀子)一维 IR 特征峰归属

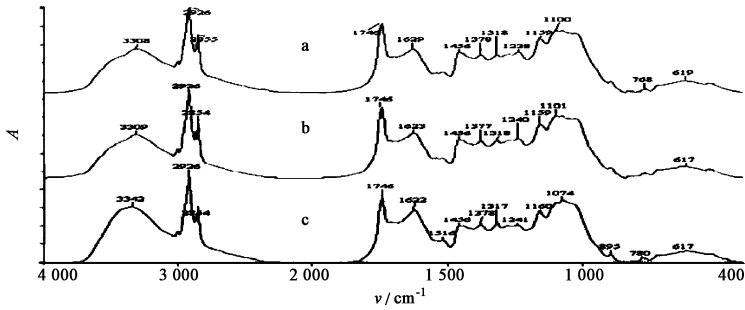
Table 1 Characteristic peaks of 1D IR of geniposide (Gardeniae Fructus)

波数/cm <sup>-1</sup>	主要基团及振动方式	主要峰归属
3 434(3 308)	O-H 伸缩振动峰(强宽峰)	羟基
2 924(2 926)	C-H 不对称伸缩振动强吸收峰(强)	糖(苷)类
2 844(2 855)	C-H 对称伸缩振动中强吸收峰	糖(苷)类
1 713(1 746)	C=O 伸缩振动峰	烯醚双键伸缩
1 640(1 629)	C=O 伸缩振动峰	酯基
1 515(1 516)	芳环(杂环)C=C 骨架振动峰	环烯醚萜
1 465(1 456)	甲基不对称弯曲振动峰(中强)	糖(苷)类
1 229(1 238)	甲基对称弯曲振动峰(中)	糖(苷)类
1 100(1 100)	C-O 伸缩振动峰	糖(苷)类
1 045(1 047)		

2.4 栀子不同炒制品的二阶导数谱分析 由于栀子中含有多种化学成分,因此会造成 IR 中吸收峰的叠加,使用二阶导数光谱可以增强图谱重叠峰和特征峰的分辨率,从而找出特征峰并提高红外谱图的

指纹特征,见图 3。进一步选取不同波段进行分析,在 900~1 300 cm<sup>-1</sup>时,生栀子至栀子炭,处在 1 228 cm<sup>-1</sup>的峰随着炒制程度的加深而逐渐减弱,1 241, 1 052, 1 033 cm<sup>-1</sup>峰均逐渐增强,这可能是与栀子炮制过程多糖类成分发生变化有关。而在 1 300~1 800 cm<sup>-1</sup>则无明显变化。

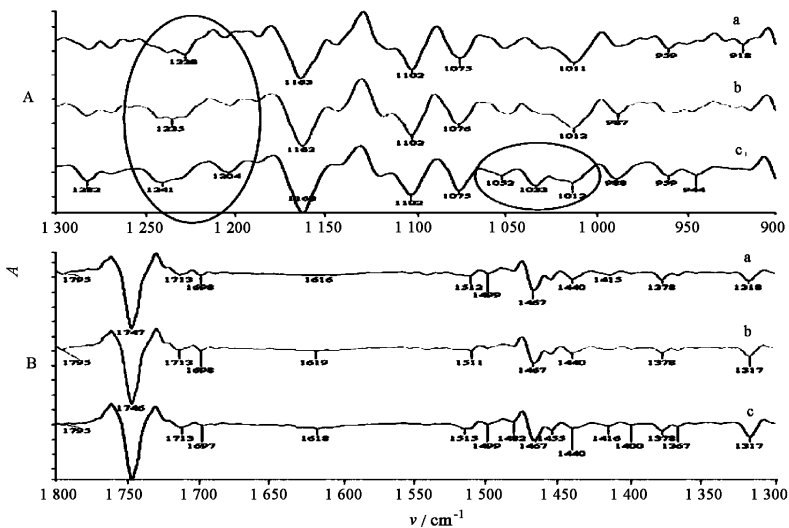
2.5 栀子不同炒制品的二维相关谱分析 观察二维相关谱图在 1 300~1 800 cm<sup>-1</sup>波段中生栀子有 3 个自动峰,分别为 1 470, 1 636, 1 749 cm<sup>-1</sup>,其中 1 636 cm<sup>-1</sup>为最强自动峰;焦栀子的 3 个自动峰在 1 470, 1 640, 1 758 cm<sup>-1</sup>处,1 640 cm<sup>-1</sup>为最强自动峰;栀子炭在 1 467, 1 558, 1 620, 1 640, 1 740, 1 761 cm<sup>-1</sup>处有 6 个自动峰,1 740 cm<sup>-1</sup>为最强自动峰;随着炮制程度的加深,3 种炮制品最强自动峰的位置发生了改变,这可能是炮制过程中栀子含有的酯基基团类成分发生变化所致。见图 4。在 800~1 300 cm<sup>-1</sup>波段 3 个样品的区别更明显,生栀子



a. 生栀子;b. 焦栀子;c. 栀子炭

图 2 栀子不同炒制品的一维 IR

Fig. 2 1D IR of different processed products of Gardeniae Fructus

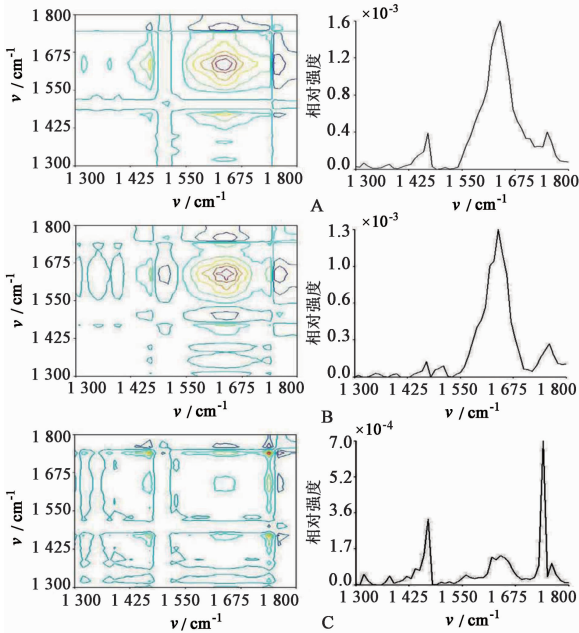


A. 900~1 300 cm<sup>-1</sup>; B. 1 300~1 800 cm<sup>-1</sup>; a. 生栀子;b. 焦栀子;c. 栀子炭

图 3 栀子不同炒制饮片的二阶导数谱

Fig. 3 Second derivative spectra of different processed products of Gardeniae Fructus

1 109, 1 140, 1 218  $\text{cm}^{-1}$  处有 4 个自动峰, 1 140  $\text{cm}^{-1}$  为最强峰; 焦栀子在 977, 1 038, 1 067, 1 086, 1 138, 1 220  $\text{cm}^{-1}$  处有 6 个自动峰, 1 138  $\text{cm}^{-1}$  处为最强自动峰; 栀子炭在 978, 1 110, 1 138, 1 170, 1 220  $\text{cm}^{-1}$  处有 5 个较强的自动峰, 1 170  $\text{cm}^{-1}$  处是最强自动峰; 随着炮制程度的加深, 最强自动峰的位置发生了改变, 这可能是炮制过程使得栀子含有的多糖类成分发生变化所致。见图 5。

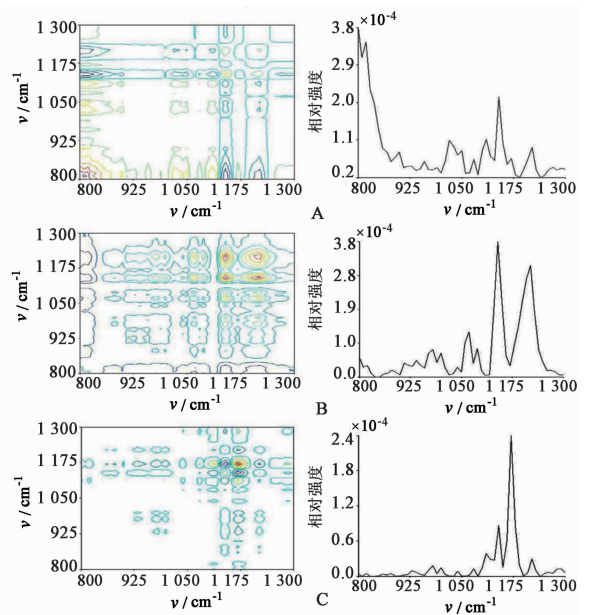


A. 生栀子; B. 焦栀子; C. 栀子炭  
图 4 栀子不同炒制品在 1 300 ~ 1 800  $\text{cm}^{-1}$  的二维相关 IR  
Fig. 4 2D correlation IR of different processed products of Gardeniae Fructus between 1 300-1 800  $\text{cm}^{-1}$

### 3 讨论

京尼平苷为栀子的主要药效成分, 故本文用京尼平苷和生栀子的 IR 进行比较分析, 为生栀子的主要成分归属分析提供一定的参考。IR 及其二阶导数谱能够很好地把栀子及其不同炮制品的图谱差异直观有效的表征出来, 是一种快速、无损的鉴定分析方法。结果表明从生品到炒炭的整个过程中, 栀子的多糖类成分和酯基基团发生了改变。据文献报道, 栀子主要含有环烯醚萜类和二萜色素类成分, 多数成分含有酯基基团, 说明这 2 类成分在炮制过程中发生了明显变化。

通过栀子炮制品的二维相关 IR 分析显示, 生栀子、焦栀子、栀子炭在二维图谱上有明显差异, 利用 IR 技术可快速鉴别栀子不同炮制品。但对于炒栀子饮片来说, 与生栀子相比, 其炒制过程温和, 二者在液相特征图谱上无显著性差异, IR 的差别不大,



A. 生栀子; B. 焦栀子; C. 栀子炭  
图 5 栀子不同炒制品在 800 ~ 1 300  $\text{cm}^{-1}$  的二维相关 IR  
Fig. 5 2D correlation IR of different processed products of Gardeniae Fructus between 800-1 300  $\text{cm}^{-1}$

提示 IR 存在分析灵敏度相对较低的缺点<sup>[7]</sup>。

二维相关 IR 技术不仅具有更高的分辨率, 而且可通过谱图所提供动态的微观结构信息及不同官能团之间的相互作用来推断或预示整个栀子炮制过程的物理化学变化, 且可与化学色谱分析相互验证。因此, 利用二维相关 IR 分析法可用于解析饮片的炮制机制。本文为深入揭示栀子炒制过程的化学物质基础变化规律提供了可靠线索。

### 【参考文献】

[1] 孙星衍. 神农本草经. 卷二[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1982: 79.  
[2] 赵淑杰, 梁大哲, 马双成, 等. 栀子炮制历史沿革及炮制现状的研究[J]. 中国中药杂志, 1994, 19(2): 119-121.  
[3] 王亚敏, 张卓勇, 汤彦丰, 等. 近红外光谱技术在中药鉴别及分析中的应用[J]. 首都师范大学学报: 自然科学版, 2004, 25(3): 41-45, 51.  
[4] 赵秀琴. 中红外光谱分析及研究进展[J]. 安庆师范学院学报: 自然科学版, 2012, 18(4): 94-97.  
[5] 徐荣, 孙素琴, 刘友刚, 等. 红外光谱法用于肉苁蓉属中药鉴别研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(4): 897-900.  
[6] 魏爱华, 王朝鲁, 孙素琴, 等. 不同产地草乌的红外光谱鉴别研究[J]. 现代中西医结合杂志, 2013, 22(19): 2066-2069.  
[7] 王耀鹏, 顾志荣, 孙宇靖, 等. 近红外光谱快速定量技术在中药分析中的最新应用进展[J]. 中国实验方剂学杂志, 2015, 21(5): 223-226.

【责任编辑 刘德文】