

黄芩不同炮制饮片的红外光谱特征分析

陈影¹, 刘慧¹, 李普玲^{1,2}, 陈建红^{1,2}, 李玲云^{1,2}, 刘梦娇^{1,3}, 麻印莲¹, 张村^{1*}, 图雅^{1*}

(1. 中国中医科学院 中药研究所, 道地药材国家重点实验室培育基地, 中医药发展中心, 北京 100700; 2. 河南中医药大学, 郑州 450008; 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:以黄芩苷为对照,对黄芩3种饮片(生黄芩、酒黄芩、黄芩炭)的多级红外特征图谱进行比较分析,为建立黄芩不同饮片无损、快速的鉴别方法提供参考。方法:采用红外光谱与二维相关红外光谱技术,比较黄芩不同炮制饮片的红外图谱,发现其变化规律。结果:在一维红外光谱中,各饮片的谱图十分相似;通过分析二阶导数光谱发现,炒炭之后 $1\ 357\ \text{cm}^{-1}$ 吸收峰向高波数位移, $1\ 296\ \text{cm}^{-1}$ 吸收峰向低波数位移;而生黄芩、酒黄芩中的 $1\ 413\ (1\ 408)\ \text{cm}^{-1}$ 峰,在黄芩炭中消失。二维红外谱图显示特征峰差异明显,在 $800\sim 1\ 300\ \text{cm}^{-1}$ 波段,生黄芩有3个特征峰, $1\ 078\ \text{cm}^{-1}$ 为最大吸收峰;酒黄芩有4个特征峰, $1\ 066\ \text{cm}^{-1}$ 为最大吸收峰;黄芩炭有3个特征峰, $1\ 129\ \text{cm}^{-1}$ 为最大吸收峰;在 $1\ 300\sim 1\ 800\ \text{cm}^{-1}$ 波段,各饮片均呈现出4个特征峰,其中最大吸收峰生黄芩为 $1\ 576\ \text{cm}^{-1}$,酒黄芩为 $1\ 620\ \text{cm}^{-1}$,黄芩炭为 $1\ 558\ \text{cm}^{-1}$ 。结论:多级红外特征图谱法可用于快速有效地分析和鉴定黄芩不同饮片,为深入诠释黄芩饮片的炮制原理提供参考。

[关键词] 红外光谱; 黄芩; 饮片; 黄芩苷; 中药炮制

[中图分类号] R283.1;R284.1;O657.33 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2015)22-0077-05

[doi] 10.13422/j.cnki.syfx.2015220077

Analysis of Different Processed Products of Scutellariae Radix Using Infrared Spectroscopy Technique

CHEN Ying¹, LIU Hui¹, LI Pu-ling^{1,2}, CHEN Jian-hong^{1,2}, LI Ling-yun^{1,2}, LIU Meng-jiao^{1,3}, MA Yin-lian¹, ZHANG Cun^{1*}, TU Ya^{1*} (1. Institute of Chinese Materia Medica, State Key Laboratory Breeding Base of Dao-di Herbs, Development of Traditional Chinese Medicine Center, China Academy of Chinese Medical Sciences, Beijing 100700, China; 2. Henan University of Traditional Chinese Medicine, Zhengzhou 450008, China; 3. Center of Research on Life Sciences and Environmental Sciences, Harbin University of Commerce, Harbin 150076, China)

[Abstract] **Objective:** To identify three pieces of Scutellariae Radix (crude, processed by wine and fried into carbon) through infrared spectroscopy technique with baicalin as a standard. **Method:** 1D and 2D infrared spectroscopy were adopted to clarify potential change variation of three pieces of Scutellariae Radix by comparing their infrared spectra characteristic. **Result:** Spectra of three products were similar in 1D infrared spectroscopy. In the second derivative spectra, absorption peaks at $1\ 357\ \text{cm}^{-1}$ and $1\ 296\ \text{cm}^{-1}$ were moved to higher and lower wavenumbers after charred, respectively; absorption peak at $1\ 413\ (1\ 408)\ \text{cm}^{-1}$ in crude and processed by wine were disappeared after charred. There were significant differences in 2D infrared spectroscopy. During $800\sim 1\ 300\ \text{cm}^{-1}$, three characteristic peaks were shown in crude products with the strongest peak was at $1\ 078\ \text{cm}^{-1}$; processed products by wine had four characteristic peaks with the strongest peak was at $1\ 066\ \text{cm}^{-1}$; the strongest peak was at $1\ 129\ \text{cm}^{-1}$ in fried into carbon products which had three characteristic peaks. Four characteristic peaks were shown between $1\ 300\sim 1\ 800\ \text{cm}^{-1}$, the strongest peaks of crude, processed by wine and fried into carbon products were at $1\ 576$, $1\ 620$, $1\ 558\ \text{cm}^{-1}$, respectively. **Conclusion:** Infrared spectroscopy

[收稿日期] 20151016(009)

[基金项目] 国家自然科学基金项目(81173553,81130070);道地药材国家重点实验室培育基地自主课题

[第一作者] 陈影,在读硕士,从事饮片质量评价及炮制原理研究,Tel:010-64087690,E-mail:chibimaruko@139.com

[通讯作者] *张村,研究员,博士生导师,从事饮片质量评价及炮制原理研究,Tel:010-64087690,E-mail:zhe95@163.com;

*图雅,博士,教授,从事民族药与道地药材的研究,Tel:010-64014411,E-mail:tuya126@126.com

表 1 黄芩苷一维红外光谱图的特征峰官能团指认

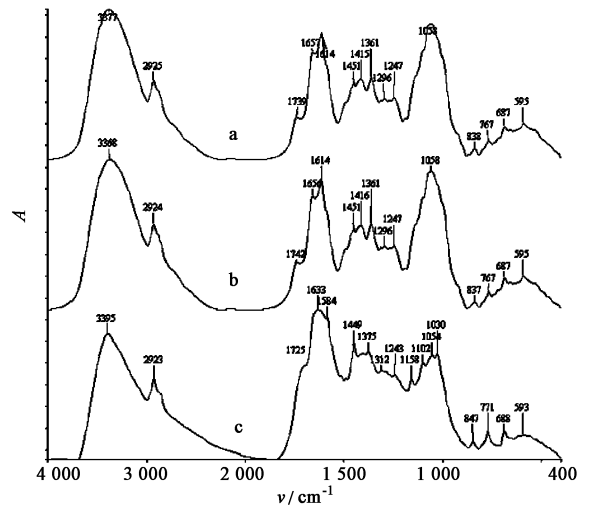
Table 1 Analysis of peaks of baicalin in 1D IR

波数/cm ⁻¹	基团及振动方式	主要峰归属
3 389	= C-H 伸缩环 O-H 伸缩	酚、醇、酸类
2 924(2 905)	C-H(反)对称伸缩	糖苷类
1 726	C=O 伸缩	黄酮类
1 659	C=O(主); C=C	黄酮母核
1 608	芳环等的骨架振动	黄酮芳环
1 495	C-H 弯曲	糖苷类
1 434	芳环等的骨架振动	黄酮母核
1 366	C-H 对称弯曲	糖苷类
1 298	= C-O-R 的反对称伸缩振动	酯类
1 252	O-H 弯曲, C-O-C 伸缩, C-CO 反对称弯曲	醚及醇
1 247	C-O 伸缩, = C-O-C 反对称伸缩振动	醚及醇
1 141	C-O 伸缩, C-OH 弯曲	醇、酚类
1 109	C-OH 弯曲, C-CH ₃ 骨架振动	糖苷
1 063	C-OH 弯曲, = C-O-C 伸缩, C-CH ₃ 骨架振动	糖苷类
1 034	= C-O-C 伸缩, C-CH ₃ 骨架振动	糖苷类

的振动宽泛峰, 2 925 cm⁻¹附近有次甲基的 C-H 反对称伸缩振动; 特征峰 2 925, 1 451, 1 058 cm⁻¹及指纹吸收峰 838, 767, 687, 595 cm⁻¹等。但黄芩炭和生黄芩、酒黄芩之间有明显差异。生黄芩、酒黄芩存在 1 742, 1 657, 1 614 cm⁻¹吸收峰, 黄芩炭中却无这些峰, 反而产生了 1 725, 1 633, 1 584, 1 312, 1 030 cm⁻¹等吸收峰; 生黄芩和酒黄芩之间也存在细微差异, 生黄芩的谱图中能观察到 3 377 cm⁻¹的吸收峰, 酒黄芩中此峰却移向低波数 3 368 cm⁻¹紫移。

2.5 黄芩不同饮片的二阶导数光谱分析 通过二阶导数谱图发现生黄芩、酒黄芩中有 1 357 cm⁻¹吸收峰, 而黄芩炭中此峰向高场移到 1 370 cm⁻¹。生黄芩、酒黄芩中的 1 296 cm⁻¹峰, 在黄芩炭中此峰向高场移向 1 286 cm⁻¹。生黄芩、酒黄芩中存在峰 1 413(1 408) cm⁻¹, 该处在黄芩炭中却消失了。见图 3。

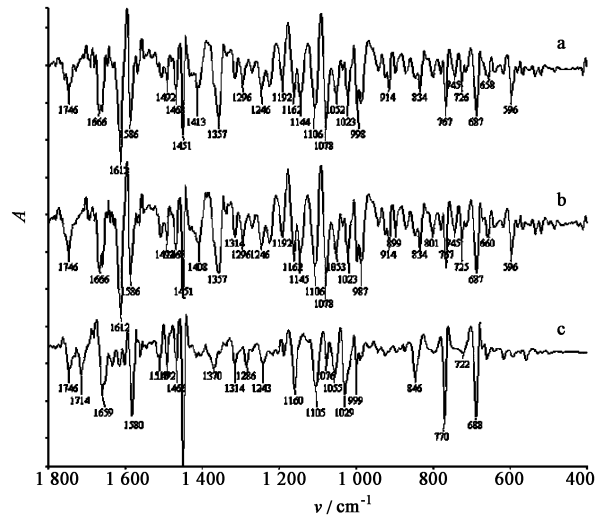
2.6 黄芩不同饮片的二维相关谱分析 黄芩饮片一维谱中的重叠峰较多, 通过二维红外图谱技术处理, 可清晰分辨各饮片的差异, 见图 4。在 800 ~ 1 300 cm⁻¹时, 生黄芩有 3 个吸收峰 1 078, 1 042, 1 109 cm⁻¹, 其中最大吸收在 1 078 cm⁻¹; 酒黄芩有 4 个吸收峰 1 066, 1 052, 1 097, 1 243 cm⁻¹, 在 1 066 cm⁻¹存在最大吸收; 黄芩炭有 3 个吸收峰 1 129,



a. 生黄芩; b. 酒黄芩; c. 黄芩炭

图 2 生黄芩、酒黄芩、黄芩炭的一维红外光谱

Fig. 2 1D IR spectra of different processed products of Scutellariae Radix



a. 生黄芩; b. 酒黄芩; c. 黄芩炭

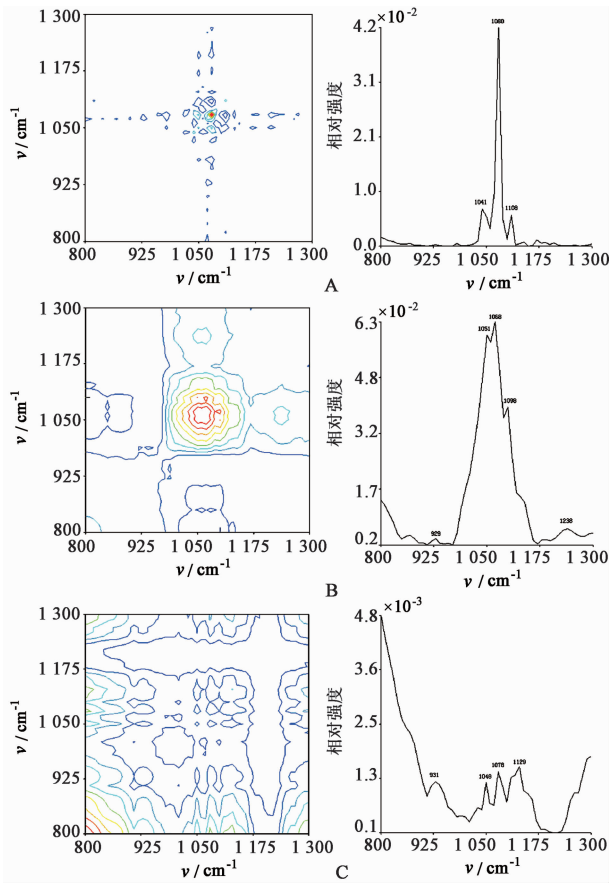
图 3 生黄芩、酒黄芩、黄芩炭的二阶导数光谱

Fig. 3 Second derivative spectra of different processed products of Scutellariae Radix

1 081, 1 051 cm⁻¹, 同时在 800 cm⁻¹有末端吸收。在 1 300 ~ 1 800 cm⁻¹时, 生黄芩有 4 个吸收峰 1 576, 1 501, 1 440, 1 470 cm⁻¹, 1 576 cm⁻¹处为其最大吸收; 酒黄芩有 4 个吸收峰 1 620, 1 357, 1 410, 1 450 cm⁻¹, 在 1 620 cm⁻¹处存在最大吸收; 黄芩炭有 4 个吸收峰 1 558, 1 419, 1 460, 1 670 cm⁻¹, 在 1 558 cm⁻¹处有最大吸收。见图 5。

3 讨论

黄酮类成分是黄芩的主要药效物质, 本文以黄芩苷为参照, 采用红外光谱法、二维相关光谱技术等

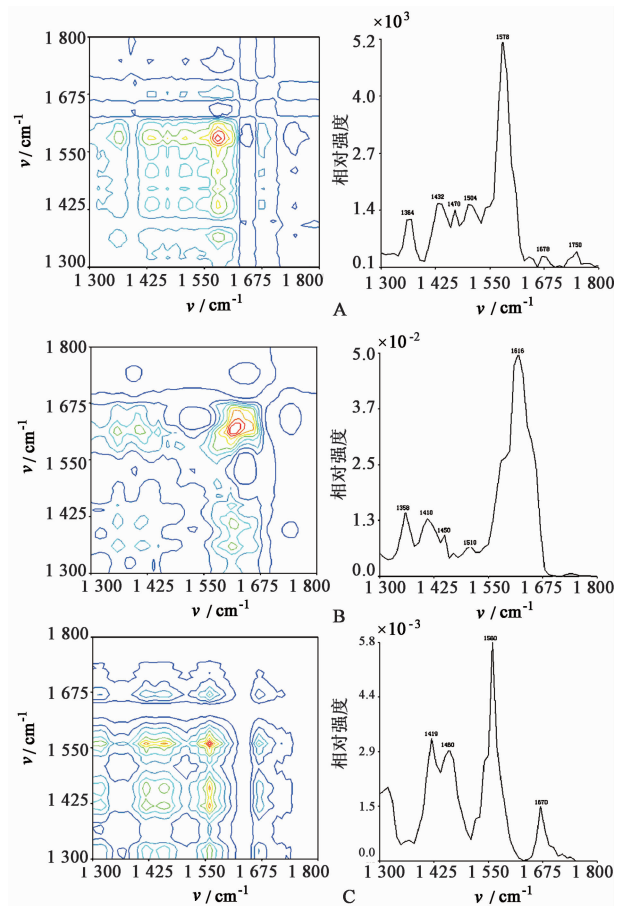


A. 生黄芩; B. 酒黄芩; C. 黄芩炭

图 4 黄芩不同炮制品在 800 ~ 1 300 cm^{-1} 波数的二维红外谱
Fig. 4 2D IR spectra of different processed products of *Scutellariae Radix* between 800-1 300 cm^{-1}

多级红外光谱宏观指纹鉴定法分析生黄芩、酒黄芩、黄芩炭的红外图谱差异,可为黄芩不同饮片的快速鉴别提供参考。

黄芩苷一维红外谱图特征吸收峰与生黄芩的特征吸收峰主体峰型和峰位置都很相似,均存在羟基的伸缩振动峰、芳环的骨架振动峰及羰基的特征吸收峰,这为分析各吸收峰的归属提供了依据。生黄芩、酒黄芩、黄芩炭的一维红外谱图特征吸收峰相似;而在二阶导数光谱中,生黄芩、酒黄芩中 1 357, 1 296 cm^{-1} 峰,在黄芩炭中 1 357 cm^{-1} 吸收峰向高波数位移,1 296 cm^{-1} 吸收峰向低波数位移;而生黄芩、酒黄芩中 1 413 (1 408) cm^{-1} 峰在黄芩炭中消失。这可能是由于炒炭后,其黄酮类成分被破坏而使其总含量明显下降。因此,通过二阶导数光谱可快速将黄芩炭与生黄芩、酒黄芩进行区分,与课题组前期的化学色谱分析研究相一致^[13]。二维红外谱图中,3 个饮片在 2 个波段区域的最大吸收峰有一定的差异性,表明糖苷类、酚羟基及黄酮母核在炮制



A. 生黄芩; B. 酒黄芩; C. 黄芩炭

图 5 黄芩不同炮制品在 1 300 ~ 1 800 cm^{-1} 波数的二维红外谱
Fig. 5 2D IR spectra of different processed products of *Scutellariae Radix* between 1 300-1 800 cm^{-1}

过程中发生了一定的变化,特别在炒炭的过程中,由于炮制温度较高,不仅存在苷类成分转化为苷元、苷元又被破坏的动态变化过程,从红外光谱技术层面证实了炭药“炒炭存性”的炮制原理。此研究结果与文献[13-14]报道的结果相一致。

红外光谱法具有样品制备简单、仪器设备普及性强、特征性好、简便快速等特点,在中药饮片的快速鉴别中具有一定的优势。本文研究结果提示黄芩不同饮片具有明显的红外指纹特征,利用多级红外光谱技术,可通过分析炮制过程中的官能团变化来阐释其化学成分差异性的变化规律,为多层次、多角度地解析中药炮制原理研究提供了一种新方法和手段。

【参考文献】

- [1] 黄琪,张村,吴德玲,等.酒黄芩炮制研究进展[J].中国实验方剂学杂志,2013,19(10):364-369.
- [2] 中华人民共和国卫生部药政管理局.全国中药炮制

- 规范[S].北京:人民卫生出版社,1988:94.
- [3] 周欣,孙素琴,黄庆华.陈皮储存年限的分析与鉴定[J].光谱学与光谱分析,2008,28(1):72-74.
- [4] 陈建波,周群,孙素琴,等.红参类中药注射剂红外光谱法宏观质量控制标准的研究[J].光谱学与光谱分析,2007,27(8):1493-1496.
- [5] 裴利宽,郭宝林,孙素琴,等.淫羊藿药材一些混淆物种的 FTIR 鉴别研究[J].光谱学与光谱分析,2008,28(1):55-60.
- [6] 王朝鲁,温建民,程程,等.蒙药草乌炮制前后二维红外相关光谱的分析研究[J].光谱学与光谱分析,2009,29(6):1498-1501.
- [7] 白雁,孙素琴,李军,等. FT-IR 光谱法对酒炖熟地黄炮制工艺过程的监控研究[J].中成药,2005,27(5):544-549.
- [8] 杨天鸣,张璐,付海燕,等.不同产地甘草的近红外指纹图谱模式识别鉴别方法[J].亚太传统医药,2015,11(14):11-14.
- [9] 王庆振,李莉,孙颖平.近红外漫反射光纤光谱法快速鉴别新疆黑果小檗皮[J].安徽医药,2015,19(6):1074-1077.
- [10] 丁长春,方向京,赵艳丽,等.近红外漫反射光谱法快速鉴别石斛属植物[J].光谱学与光谱分析,2014,34(1):82-86.
- [11] 图雅,张艳玲,雷雨,等.黄芩炮制前后红外光谱与二维与二维相关光谱的对比研究[C].北京:北京光谱年会论文集,2009:93-96.
- [12] 张春晖,张贵军,孙素琴,等.黄芩及其提取物红外光谱与二维相关光谱的鉴别[J].光谱学与光谱学分析,2010,30(7):1774-1779.
- [13] 刘慧.基于“黄芩清肺汤”的黄芩栀子饮片炮制配伍物质基础研究[D].北京:中国中医科学院,2015.
- [14] 陈佩东,徐丹阳,李芳,等.UPLC-MS 法分析黄芩炮制前后化学成分的变化[J].中成药,2013,35(4):784-788.

[责任编辑 刘德文]

《中国实验方剂学杂志》入选 2015—2016 年度 CSCD(E)

经过中国科学院“中国科学引文数据库(Chinese Science Citation Database,简称 CSCD)”定量遴选、专家定性评估,《中国实验方剂学杂志》入选 2015—2016 年度 CSCD(E)。

2015—2016 年度 CSCD 收录来源期刊 1200 种,其中中国出版的英文期刊 194 种,中文期刊 1006 种。CSCD 来源期刊分为核心库和扩展库两部分,其中核心库 872 种(以备注栏中 C 为标记);扩展库 328 种(以备注栏中 E 为标记)。

CSCD 具有建库历史最为悠久、专业性强、数据准确规范、检索方式多样、完整、方便等特点,自提供使用以来,深受用户好评,被誉为“中国的 SCI”。CSCD 是我国第一个引文数据库,曾获中国科学院科技进步二等奖。该数据库已在我国科研院所、高等学校的课题查新、基金资助、项目评估、成果申报、人才选拔以及文献计量与评价研究等多方面作为权威文献检索工具获得广泛应用。