

# 银杏内酯 B 的傅里叶变换红外光谱-拉曼光谱分析

刘暉\*

(齐齐哈尔医学院附属第一医院,黑龙江 齐齐哈尔 161042)

**[摘要]** 目的:建立银杏内酯 B 的傅里叶变换红外光谱-拉曼光谱 (FTIR-Raman) 联用分析方法。方法:利用脂肪提取器对银杏叶中银杏内酯 B 进行提取、柱层析法纯化、烘干后进行红外光谱和拉曼光谱测定,与银杏内酯 B 对照品经同法结晶后测得的谱图进行比较分析。结果:样品谱图与对照品谱图特征峰峰形、峰位一致,IR 谱图与 Raman 谱图相互补充,数据完整。结论:傅里叶变换红外光谱-拉曼光谱联用分析方法准确可靠,可用于物质的结构鉴定。

**[关键词]** 银杏内酯 B; 傅里叶变换红外光谱-拉曼光谱; 索氏提取器; 柱层析法

**[中图分类号]** R155.51,TS218 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2013)16-0139-04

**[doi]** 10.11653/syjf2013160139

## FTIR-Raman Analysis of Ginkgolide B

LIU Hui\*

(The First Affiliated Hospital of Qiqihar Medical College, Qiqihar 161042, China)

**[Abstract]** **Objective:** To establish a FTIR-Raman analytic method of the ginkgolide B. **Method:** The ginkgolide B was extracted by fat extractor, and was purified by column chromatography, and was tested by the IR and Raman spectrometry after drying, and the spectrograms were compared with the FTIR spectrogram and Raman spectrogram of ginkgolide B reference substance which was treated with processing method of the sample. **Result:** The peak shape and peak position were consistent with the sample spectrogram and reference spectrogram, the IR spectrogram and Raman spectrogram can complement each other, so data are complete. **Conclusion:** The method is accurate and reliable, it can be used for the identification of substances.

**[Key words]** ginkgolide B; FTIR-Raman; fat extractor; column chromatography

脑是人体对缺氧最为敏感的器官,脑组织缺血将会导致局部脑组织及其功能的损害,其损害程度与缺血时间长短及残存血流量多少有关,短期不完全性缺血只引起可逆性损害,而长时间的完全缺血或严重缺血会引起梗死。脑缺血再灌注也可造成脑功能严重受损。脑缺血时脑细胞生物电波发生改变,出现病理性慢波,缺血一定时间后再灌注,慢波持续并加重。银杏叶是一种具有很高药用价值的植物,是银杏科银杏(白果树、公孙树)的干燥叶。银杏叶中除含有较多黄酮类化合物,还含有一类具有较强生物活性的萜类化合物银杏内酯,其中包括银杏内酯 A, B, C (GA, GB, GC) (图 1) 及白果内酯

(BB),其中银杏内酯 B (GB) 除具有扩张冠状动脉血管、改善脑营养、增加血流量和抗菌作用外,还具有较强的血小板活化因子抑制作用<sup>[1-4]</sup>,目前临床应用也很广泛。本文建立了银杏内酯 B 的傅里叶变换拉曼光谱 (FT-Raman) 鉴别方法,与红外光谱 (IR) 结合使用,可提供分子的完整分子振动光谱信息,为银杏内酯 B 的鉴别提供了一种新的、有效的鉴别方法。

### 1 材料

**1.1 仪器** 脂肪提取器,层析柱,旋转蒸发仪,傅里叶变换红外-拉曼光谱仪:NICOLET6700 FT-IR NXR FT-RAMAN MODULE (Thermo SCIENTIFIC)。

**1.2 试剂** 银杏叶(产于黑龙江齐齐哈尔,秋季叶尚绿时采收,干燥备用),银杏内酯 B 对照品(批号 110863-200406,由中国药品生物制品检定所提供),HPD-450 大孔吸附树脂(徐州昇盈化工有限公司),

**[收稿日期]** 20130424(002)

**[通讯作者]** \*刘暉,硕士, Tel:0452-2664978, E-mail:39793161@qq.com

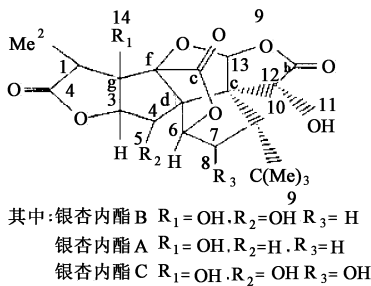


图 1 银杏内酯结构式

乙醇、正己烷、异丙醇、乙酸乙酯、溴化钾均为分析纯。

## 2 实验方法

**2.1 银杏内酯 B 的提取** 将银杏叶粉碎成细粉后,用滤纸包好放入脂肪提取器中。在烧瓶中加入 70 mL 乙酸乙酯<sup>[5]</sup>,在加热套上加热,连续提取 60 min 后,待冷凝液刚刚虹吸下去时,立即停止加热。应用脂肪提取器时,所用滤纸套要大小合适,既要紧贴器壁,又要取出方便,其高度不得超过虹吸管。滤纸套内银杏叶末要装填紧密,以防止漏出堵塞虹吸管。

将提取液倒出,用旋转蒸发器回收大部分乙酸乙酯,将提取液浓缩到 4~5 mL 为止。然后在酒精灯上烘干,得银杏内酯混合物粗品。再用少量乙醇将银杏内酯混合物粗品溶解后,加入与所用乙醇等体积的正己烷以促进萃取物中银杏内酯的结晶,常温下结晶 1 h,结晶完毕后,减压抽滤,将晶体置于烘箱中 80 °C 烘干至恒重,再以热乙醇溶解,并将该溶液在冰盐浴中重结晶 1 h,再减压抽滤后将所得晶体置于烘箱中 80 °C 烘干至恒重,即得高纯度银杏内酯混合物。

**2.2 银杏内酯 B 的纯化** 将上述所得银杏内酯混合物加 80 °C 纯化水配制成每 1 mL 含生药 0.1 g 的溶液,趁热抽滤后上 HPD-450 大孔吸附树脂柱吸附至完全(树脂-药材重 1:3),用 20% 乙醇除去杂质(洗脱体积-生药 7:1)后,80% 乙醇洗脱。收集 80% 乙醇洗脱液(洗脱体积-生药 2:1),浓缩后放置析晶,得粗品,用异丙醇反复重结晶,70 °C 减压干燥,即得银杏内酯 B 精制品<sup>[6]</sup>。

## 2.3 银杏内酯 B 的鉴别

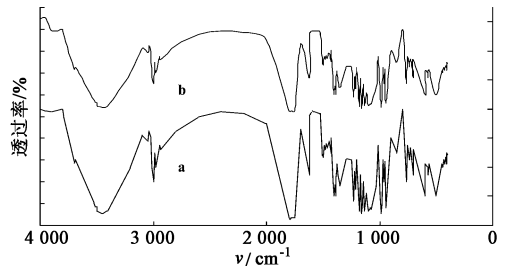
**2.3.1 测试条件** FTIR 扫描范围 400~4 000  $cm^{-1}$ ;拉曼光谱仪激光源 1 064 nm,拉曼位移波数范围 100~3 750  $cm^{-1}$ ,扫描次数 32 次,分辨率 8  $cm^{-1}$ 。

**2.3.2 测试** 将银杏内酯 B 精制品粉末直接进行

拉曼光谱扫描,再用溴化钾压片进行红外光谱测试。再将银杏内酯 B 对照品经 2.2 同法处理得到的粉末进行拉曼光谱和红外光谱测试,所得谱图与银杏内酯 B 精制品的拉曼光谱图、红外光谱图进行对比分析<sup>[7-8]</sup>。

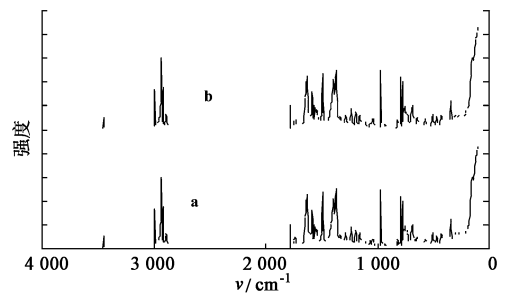
## 3 结果与分析

银杏内酯 B 是二萜内酯类化合物,包括 1 个四氢呋喃环、3 个  $\gamma$ -内酯环和由 2 个戊碳环连结在 1 个碳原子上形成的螺[4,4]壬烷系统,环上有一个甲基、一个叔丁基和 2 个羟基。由图 2~4 可知,银杏内酯 B 精制品的 FTIR 图和 FT-Raman 图与银杏内酯 B 对照品的 FTIR 图和 FT-Raman 图特征吸收峰相符,说明本实验中提纯得到的物质为银杏内酯 B。再将银杏内酯 B 精制品的拉曼和红外振动模式进行比较识别。银杏内酯 B 的拉曼振动模式与红外振动模式的比较见表 1。



a. 银杏内酯 B 对照品; b. 银杏内酯 B 精制品

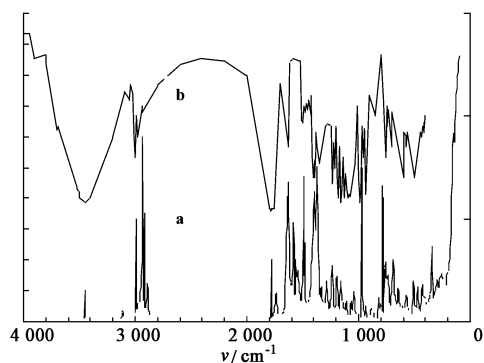
图 2 银杏内酯 B 红外光谱



a. 银杏内酯 B 对照品; b. 银杏内酯 B 精制品

图 3 银杏内酯 B 拉曼光谱

**3.1 银杏内酯 B 的分子拉曼振动模式分析**<sup>[9]</sup> 银杏内酯 B 的拉曼散射谱反应出银杏内酯 B 的拉曼特征峰主要出现在 3 000  $cm^{-1}$  附近和 1 750~700  $cm^{-1}$ 。为了便于分析,用红外光谱法的分区方式对波段进行解析。X-H 振动频率区:3 000  $cm^{-1}$  附近,其中 O-H 的吸收峰较弱,而  $CH_3$  的伸缩振动峰很强;双键振动频率区:1 900~1 600  $cm^{-1}$ ,其中内酯环上的 C=O 的伸缩振动由于五元的内酯环的环张力较大,使 C=O 的伸缩振动明显向高频移动且吸



a. 银杏内酯 B 精制品 Raman; b. 银杏内酯 B 精制品 IR

图 4 银杏内酯 B 红外光谱与拉曼光谱比较

表 1 银杏内酯 B 红外振动模式与拉曼振动模式的确认

红外吸收 / $\text{cm}^{-1}$ (强度)	拉曼位移 / $\text{cm}^{-1}$ (强度)	振动形式与 结构特征
3 500, 3 450 (s, br)	3 500 (w)	$\nu\text{O-H}$ , 二分子缔合
2 990 (m)	2 990 (s)	$\nu\text{CH}_3$
2 916 (m)	2 916 (s)	$\nu\text{CH}_2$
2 864, 1 973, 1 780 (w)	2 864, 1 973, 1 780 (m)	$\nu\text{CH}$
1 623 (m)	-	自由水的吸收峰
1 780 (s, br)	1 785 (w)	$\nu\text{C}=\text{O}$ ( $\gamma$ 内酯)
1 424 (w)	1 424 (w)	$\delta_{\text{as}}\text{CH}$
1 360 (w)	1 360 (m)	$\delta_{\text{s}}\text{CH}$
1 300 ~ 1 100 (s)	1 300 ~ 1 100 (w)	$\nu\text{asC-O-C}$ (内酯)
-	970 (s)	$\nu\text{sC-O-C}$ (内酯)
1 255 ~ 1 245 (s)	1 255 ~ 1 245 (w)	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 骨架振动
1 260 ~ 1 240 (s)	1 260 ~ 1 240 (w)	$\nu\text{C-O-C}$ (环醚)
1 120 ~ 1 030 (s)	1 120 ~ 1 030 (w)	$\nu\text{C-O}$ 伸展与 $\beta\text{O-H}$ (仲醇)
1 350 ~ 1 260 (s)	1 350 ~ 1 260 (w)	
1 170 ~ 1 100 (s)	1 170 ~ 1 100 (w)	$\nu\text{C-O}$ 伸展与 $\beta\text{O-H}$ (叔醇)
1 410 ~ 1 300 (s)	1 410 ~ 1 300 (w)	
-	789 (s)	环呼吸振动

注:  $\nu$ : 伸缩振动;  $\delta$ : 弯曲振动;  $\gamma$ : 面外弯曲振动;  $\beta$ : 面内弯曲振动;  $\nu\text{s}$  极强吸收;  $\text{s}$ : 强吸收;  $\text{m}$ : 中等吸收;  $\text{w}$ : 弱吸收;  $\text{br}$ : 宽峰。

收峰较弱;  $1\ 600\ \text{cm}^{-1}$  以下为骨架振动和指纹区。其中,  $1\ 600\sim 1\ 350\ \text{cm}^{-1}$  波段与官能团的对应关系尚能确定,  $1\ 350\ \text{cm}^{-1}$  以下属于指纹区, 因受环境影响较大, 在红外光谱中特征性不强, 但在拉曼光谱中, 由骨架振动引起的电子云变化显著, 即分子的极化率变化很大, 所以在这个波段往往出现特征性很强的拉曼谱带, 其中  $970\ \text{cm}^{-1}$  为  $\text{C-O-C}$  (内酯) 的对称伸缩振动, 而在红外光谱图中此峰没有出现;  $789$

$\text{cm}^{-1}$  处为环呼吸振动, 因在振动平衡位置前后, 电子云变化较大, 所以其产生的拉曼谱带较强。

**3.2 银杏内酯 B 的分子红外振动模式分析** 在红外光谱强极性基团如羟基、羧基产生强吸收谱带, 特征性强。银杏内酯 B 的红外光谱图中有羟基和羧基伸缩振动所产生的强吸收谱带, 在  $\text{X-H}$  的伸缩振动区,  $3\ 500, 3\ 450\ \text{cm}^{-1}$  强且宽的吸收峰为  $\text{O-H}$  两分子缔合产生的;  $2\ 990\ \text{cm}^{-1}$  弱吸收峰为环上甲基上的  $\text{C-H}$  伸缩振动;  $1\ 255\ \text{cm}^{-1}$  附近是  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$  骨架振动引起的;  $1\ 120\sim 1\ 030\ \text{cm}^{-1}$  和  $1\ 350\sim 1\ 260\ \text{cm}^{-1}$  是  $\text{C-O}$  的伸缩振动和  $\text{O-H}$  的面内变形振动引起的, 这是仲醇的特征; 而  $1\ 170\sim 1\ 100\ \text{cm}^{-1}$  和  $1\ 410\sim 1\ 300\ \text{cm}^{-1}$  也是  $\text{C-O}$  的伸缩振动和  $\text{O-H}$  的面内变形振动引起的, 这是叔醇的特征;  $1\ 300\sim 1\ 100\ \text{cm}^{-1}$  是内酯中  $\text{C-O-C}$  的不对称伸缩振动引起的,  $\text{C-O-C}$  的对称伸缩振动在红外光谱图中没有出现。在解析含羰基化合物的时候, 要考虑到分子结构环境的影响, 如诱导与共轭等, 与环相连时, 应考虑环的张力。银杏内酯 B 的分子中的羰基有 3 个, 其与邻位上氧原子上的未共用电子对形成  $\text{p}-\pi$  共轭, 使频率向低波方向移动。且共轭效应使这个振动的强度增大; 而内酯环上的  $\text{C}=\text{O}$  由于五元内酯环的环张力效应, 使频率向高波方向移动。这两个振动在  $1\ 780\ \text{cm}^{-1}$  处表现为一个强宽峰。

#### 4 讨论

物质的拉曼光谱谱峰数目、位移及强度直接与样品分子振动或转动能级有关。使用拉曼光谱对样品进行分析, 具有样品所需量小、样品无需制备、测试样品非接触性、非破坏性、时间短等优点, 但存在荧光干扰的缺点。而 FT-Raman 技术, 是将傅里叶变换原理与拉曼光谱技术结合在一起, 并使近红外激光作为激发光源。由于是在红外波长下获得拉曼信号, 因而分子的荧光不被激发, 不会产生荧光干扰。

在各种分子振动方式中, 强烈吸收红外光的振动能产生高强度的红外吸收峰, 但只能产生强度较弱的拉曼谱峰; 反之, 能产生强的拉曼谱峰的分子振动却产生较弱的红外吸收峰。因此红外光谱和拉曼光谱互相补充, 两种光谱的结合, 才能得到化合物相对完整的分子光谱, 从而得到更多的分子结构信息。本研究首次提出银杏内酯 B 的 FTIR-Raman 鉴别方法, 专属性强, 测试分析方便、快速, 在几分钟内即可完成, 是一种发展前景很好的鉴定方法。

# 不同生长时期人参中总糖、还原糖 和可溶性多糖含量变化

姜先刚<sup>1</sup>, 刘海龙<sup>2</sup>, 张惠<sup>2</sup>, 郭寰宇<sup>2</sup>, 瞿新明<sup>2\*</sup>

(1. 长白山职业技术学院, 吉林 白山 134300; 2. 长春中医药大学, 长春 130117)

**[摘要]** 目的: 研究不同生长时期人参根、茎、叶中糖类含量的变化规律。方法: 分别于人参展叶期、开花期、结果期、果后参根生长期和枯萎期采集人参根、茎、叶样品, 应用紫外分光光度法对其总糖、还原糖和可溶性多糖含量进行测定。结果: 参根中总糖和还原糖含量在果后参根生长初期达到最大值, 可溶性多糖含量在果后参根生长后期达到最大值; 参茎和参叶中的总糖、还原糖和可溶性多糖含量在人参整个生长时期无显著性变化。结论: 人参中总糖、还原糖和可溶性多糖含量在人参不同生育期均有其各自的变化规律, 与人参的形态建成及物质代谢密不可分。

**[关键词]** 人参; 生长时期; 总糖; 还原糖; 可溶性多糖

**[中图分类号]** R282 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2013)16-0142-03

**[doi]** 10.11653/syfy2013160142

## Research on Total Sugar, Reducing Sugar and Soluble Polysaccharide Content Change in Ginseng Radix et Rhizoma from Different Growth Period

JIANG Xian-gang<sup>1</sup>, LIU Hai-long<sup>2</sup>, ZHANG Hui<sup>2</sup>, GUO Huan-yu<sup>2</sup>, QU Xin-ming<sup>2\*</sup>

(1. Changbaishan Vocational and Technical College, Baishan 134300, China;

2. Changchun University of Traditional Chinese Medicine, Changchun 130117, China)

**[Abstract]** **Objective:** To analyze the change rules of carbohydrate content in Ginseng Radix et Rhizoma root, stem and leaf from different growth period. **Method:** Acquisition Ginseng Radix et Rhizoma root, stem and leaf samples from the spreading stage, the flowering stage, the fruit growth stage, the root growing after fruit stage

**[收稿日期]** 20121108(010)

**[基金项目]** 国家“十二五”科技支撑计划项目(2011BAI03B01)

**[第一作者]** 姜先刚, 工程师, 硕士, 从事中药有效成分及活性研究, Tel: 0431-86172300, E-mail: 369777376@qq.com

**[通讯作者]** \* 瞿新明, 助理研究员, 硕士, 从事细胞生物学的研究, Tel: 0431-86172300, E-mail: 36709323@qq.com

### [参考文献]

- [1] 赵文杰, 陈霖, 唐民科, 等. 银杏内酯 B 对大鼠大脑中动脉阻断再灌注后神经发生的影响 [J]. 中国药理学通报, 2009, 25(7): 979.
- [2] 林悦, 武宇明. 银杏内酯中枢作用的研究进展 [J]. 中国现代中药, 2009, 11(2): 11.
- [3] 常亚丽, 常冬梅, 黄平, 等. 银杏内酯 B 抑制中性粒细胞活化的研究 [J]. 中国临床药理学杂志, 2010, 26(7): 677.
- [4] 刘熹昀, 赵革新, 鲍利, 等. 银杏内酯 B 对 ApoE 基因敲除小鼠动脉粥样硬化的影响 [J]. 中国药理学通报, 2010, 27(1): 81.

- [5] 陈凡. 索氏抽提——溶剂结晶法纯化银杏叶提取物中银杏内酯的研究 [J]. 漳州师范学院学报: 自然科学版, 2010(3): 132.
- [6] 章晨峰. 银杏内酯 B 的提取、分离与纯化研究 [J]. 中国中药杂志, 2010, 35(25): 1961.
- [7] 游松, 姚新生, 崔承彬, 等. 银杏叶中银杏内酯的分离与结构测定 [J]. 中国药物化学杂志, 1995, 5(4): 258.
- [8] 高丽娟, 刘望才. 银杏内酯 B 的纯化 [J]. 精细化工, 2004, 21(6): 418.
- [9] 于世林, 李寅蔚. 波谱分析法 [M]. 重庆: 重庆大学出版社, 1994, 12(2): 42.

[责任编辑 邹晓翠]