

大黄与酒大黄配方颗粒红外光谱研究

毕晓黎^{1,2*}, 谭志灿¹, 李素梅¹, 李养学¹, 江洁怡

(1. 广东省中医研究所, 广州 510095; 2. 广州中医药大学, 广州 510405)

[摘要] **目的:**建立大黄与酒大黄配方颗粒的红外光谱快速鉴别方法,为中药炮制品配方颗粒在不具备饮片形态的情况下真伪鉴别提供示范性研究。**方法:**采用一维红外光谱及二阶导数光谱法分别对大黄与酒大黄配方颗粒进行红外光谱分析。**结果:**大黄与酒大黄配方颗粒的一维红外光谱基本相似,仅在1 447, 1 367, 1 146, 1 079, 925, 576 cm^{-1} 附近吸收峰的位置、强度、形状上存在一定的差异;其二阶导数光谱在1 800~500 cm^{-1} 峰位置和峰强度的变化较明显。**结论:**红外光谱技术快速、准确、简便,可用于大黄与酒大黄配方颗粒的鉴别和质量控制。

[关键词] 大黄配方颗粒; 酒大黄配方颗粒; 红外光谱法

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2013)12-0086-03

[doi] 10.11653/syfy2013120086

Study on Formula Granule of Rhei Radix et Rhizoma and Winy Rhei Radix et Rhizoma by FTIR

BI Xiao-li^{1,2*}, TAN Zhi-can¹, LI Su-mei¹, LI Yang-xue¹, JIANG Jie-yi¹

(1. Guangdong Provincial Institute of Traditional Chinese Medicine, Guangzhou 510095, China;

2. Guangzhou University of Chinese Medicine, Guangzhou 510405, China)

[Abstract] **Objective:** To establish a rapid FTIR method for formula granule of Rhei Radix et Rhizoma and Winy Rhei Radix et Rhizoma identification, and give a demo for the processed formula granule identification. **Method:** Formula granule of Rhei Radix et Rhizoma and Winy Rhei Radix et Rhizoma were researched by FTIR. **Result:** The infrared spectrums of two formula granule were similar, while the position, intensity and shape of absorption peak were different in 1 447, 1 367, 1 146, 1 079, 925, 576 cm^{-1} . In second derivative spectra, the peak position and intensity were different in the range of 1 800-500 cm^{-1} . **Conclusion:** The methods used in this study were rapid, accurate and simple. It can be used to identify formula granule of Rhei Radix et Rhizoma and Winy Rhei Radix et Rhizoma effectively.

[Key words] Rhei Radix et Rhizoma formula granule; Winy Rhei Radix et Rhizoma formula granule; FTIR

大黄为蓼科植物掌叶大黄、唐古特大黄或药用

大黄的干燥根和根茎。大黄生用气味重浊,走而不守,直达下焦,泻下作用峻烈,易伤胃气。经加工炮制后,其力稍缓。大黄的炮制品种有大黄、酒大黄、熟大黄、大黄炭。酒大黄善清上焦血分热毒,用于目赤咽肿、齿龈肿痛;熟大黄泻下力缓,泻火解毒,用于火毒疮疡;大黄炭凉血化瘀止血,用于血热有瘀出血症^[1]。由于中药配方颗粒是一种特殊的“中药饮片”,已不具备传统饮片的外形,因此如何正确鉴别炮制品中药配方颗粒与生品中药配方颗粒,是保证用药安全有效的关键。

[收稿日期] 20130216(006)

[基金项目] 广东省自然科学基金项目(S2011010005926号);广东省科学技术厅项目(2011B031700010号);广东省中医药局项目(201111132号);广东省教育厅科技部产学研结合项目(2011A091000005)

[通讯作者] *毕晓黎,博士,主任中药师,从事中药质量评价研究, Tel: 020-83482683, E-mail: tanzhican@163.com

红外光谱技术作为一种强有力的光谱分析手段,在中药材研究中已经获得较为广泛的应用,具有谱图特征性强,重复性好,样品用量少,操作简单等优点。通过对红外光谱图的分析,可以从宏观角度对炮制前后及不同炮制方法的中药配方颗粒进行直接、快速、有效的鉴别。本文采用一维红外光谱结合二阶导数光谱,分析研究了大黄配方颗粒和酒大黄配方颗粒的红外光谱特征,从而达到快速鉴别这两种配方颗粒产品的目的。

1 材料

Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪(Thermo Fisher 公司),DTGS 检测器,YP-2 型压片机(上海)。

大黄配方颗粒(批号 0706036, 0805096, 0904088, 0910081, 1001052, 1010026, 1106031, 1109794, 1205115, 1208009),酒大黄配方颗粒(批号 1010088, 1104065, 1108831, 1201051, 1202034, 1205005, 1205023, 1205033, 1207019, 1209008)由广东一方制药有限公司提供,溴化钾(光谱纯,英国 BDH 公司)。

2 方法与结果

2.1 仪器参数 光谱范围 $4\ 000 \sim 400\ \text{cm}^{-1}$,分辨率 $4\ \text{cm}^{-1}$,信号扫描累加次数 32 次,自动增益,自动大气背景扣除。

2.2 测定方法 取样品粉末(过九号筛)约 1 mg,加 KBr 200 mg,置玛瑙研钵中,在红外光灯下混合研匀,均匀加入压片模具内,用约 35 MPa 压力进行压片,持续 1~3 min,取出,测定。每个样品取样 5 次测定,求取其平均光谱。

2.3 数据处理 一维光谱以 9 点平滑并经纵坐标归一化处理后进行分析;二阶导数光谱采用 OMNIC 谱图处理软件获得,以 13 点平滑。

2.4 精密度试验 将同一样品连续测定 6 次,计算谱图间的相似度分别为 1.000 0, 0.999 0, 0.999 7, 0.999 5, 0.999 1, 0.999 0, RSD 0.04%,表明仪器的精密度良好。

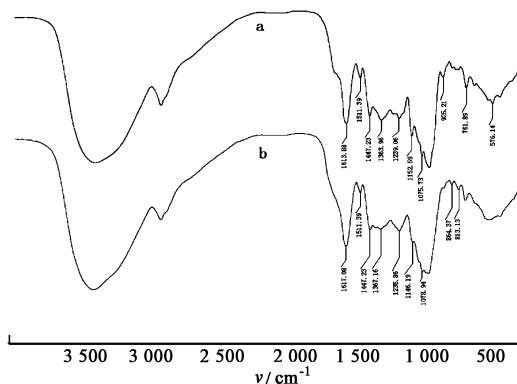
2.5 重复性试验 取同一样品,平行 6 次压片测定,计算谱图间的相似度分别为 1.000 0, 0.996 4, 0.987 3, 0.983 6, 0.987 4, 0.979 8, RSD 0.78%,表明方法重复性良好。

2.6 结果

2.6.1 不同批次大黄和酒大黄配方颗粒红外光谱均一性分析 10 批大黄配方颗粒红外光谱图之间的相似度分别为 1.000 0, 0.999 3, 0.999 8, 0.999 4, 0.999 2, 0.999 0, 0.999 1, 0.999 6, 0.999 5, 0.999 1;

10 批酒大黄配方颗粒红外光谱图之间的相似度分别为 1.000 0, 0.999 2, 0.999 5, 0.999 4, 0.999 1, 0.999 0, 0.999 8, 0.999 7, 0.999 8, 0.999 3。

2.6.2 大黄和酒大黄配方颗粒的一维红外光谱分析 如图 1 所示,大黄配方颗粒与酒大黄配方颗粒的红外光谱较为相似,但在吸收峰的位置、强度、形状上均存在一定的差异。大黄主要含有蒽醌类物质^[2-6],从谱图整体上看^[7], $1\ 613, 1\ 511, 1\ 447\ \text{cm}^{-1}$ 附近的 3 个吸收峰可归属为大黄蒽醌类成分芳香环骨架及 C=O 伸缩振动共同作用形成的特征吸收; $1\ 240 \sim 925\ \text{cm}^{-1}$ 为大黄所含糖苷类和鞣质类成分的吸收峰; $864, 813, 761, 576\ \text{cm}^{-1}$ 附近为大黄化学成分所含苯环面外弯曲振动与环弯曲振动引起的特征指纹吸收峰。经过炮制后,酒大黄配方颗粒的 $1\ 447, 1\ 367, 1\ 146, 1\ 079\ \text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰强度相对于大黄配方颗粒均有所减弱,峰位置也有所变化; $925, 576\ \text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰甚至消失。说明大黄酒制后,其中糖苷类和鞣质类成分发生了变化且总含量有所减少,尤其以结合型蒽醌向游离型蒽醌转化为主。

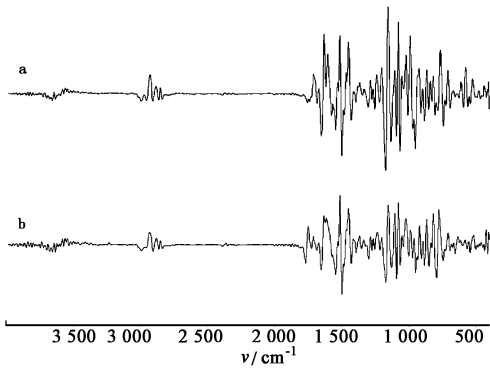


a. 大黄配方颗粒; b. 酒大黄配方颗粒

图 1 大黄与酒大黄配方颗粒红外光谱

2.6.3 大黄和酒大黄配方颗粒的二阶导数光谱分析^[8-11] 图 2 为大黄和酒大黄配方颗粒相应的二阶导数谱(全波段)。从整体上看,酒大黄配方颗粒的二阶导数光谱图,其峰强度较小。其中 $1\ 800 \sim 500\ \text{cm}^{-1}$ 峰形变化明显。因此,进一步选取 $1\ 800 \sim 500\ \text{cm}^{-1}$ 波段进行分析,如图 3 所示,大黄配方颗粒相对于酒大黄配方颗粒,在 $1\ 603, 795\ \text{cm}^{-1}$ 附近出现 2 个谱峰;而酒大黄配方颗粒则在 $1\ 749, 1\ 614, 939$ (肩峰), $685\ \text{cm}^{-1}$ 附近出现 4 个谱峰。另外在 $1\ 709, 1\ 669, 1\ 630, 1\ 565, 1\ 485, 1\ 468, 1\ 449, 1\ 239, 1\ 203, 991, 923, 840, 708, 612, 576\ \text{cm}^{-1}$ 附近

的谱峰,酒大黄配方颗粒的相对峰强度均减弱;而在 816 cm^{-1} 的谱峰,其相对峰强度增加。



a. 大黄配方颗粒; b. 酒大黄配方颗粒

图 2 大黄与酒大黄配方颗粒二阶导数光谱

维的整体观。另外,红外光谱法快速直接,无需化学处理,可以避免溶剂提取过程带来的影响,又能简化操作过程,便于应用。

本文利用一维红外光谱并结合二阶导数光谱所具有的指纹特性,对大黄与酒大黄配方颗粒进行了快速、准确地鉴别,为中药炮制品配方颗粒在不具备饮片形态的真伪鉴别提供了示范性研究。

[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: 22.

[2] 庄江能. 大黄的主要成分及其临床药理研究进展[J]. 西南军医, 2009, 11(5): 931.

[3] 王跃华, 孙雁霞, 徐文俊, 等. 不同产地大黄质量分析研究[J]. 成都大学学报: 自然科学版, 2007, 26(3): 177.

[4] 张村, 李丽, 肖永庆, 等. 大黄 5 种饮片中游离蒽醌类成分比较[J]. 中国中药杂志, 2009, 34(15): 14.

[5] 丁玉玲. 大黄蒽醌类的研究概况[J]. 时珍国医国药, 2005, 16(11): 1160.

[6] 王玮, 桂新. 大黄药化学成分[J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(9): 146.

[7] 郭桂明, 马莉, 穆阳, 等. 红外光谱技术用于炙制大黄饮片辅料加入与否的快速测定[J]. 中国实验方剂学杂志, 2010, 16(13): 25.

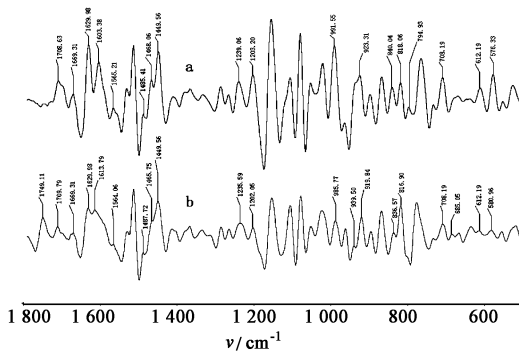
[8] 王凌, 龚慕辛, 王智民, 等. 不同产地丹参药材红外光谱分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2010, 16(5): 34.

[9] 王鹏, 郭庆梅, 赵启韬, 等. 白花丹参不同部位的红外光谱三级鉴定[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(9): 113.

[10] 周健, 金城, 罗云, 等. 应用红外光谱技术鉴别中药麝香的真伪[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(9): 2368.

[11] 杨伟俊, 罗玉琴, 再娜布, 等. 毛菊苣与菊苣的红外光谱三级宏观指纹鉴定[J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(11): 131.

[责任编辑 顾雪竹]



a. 大黄配方颗粒; b. 酒大黄配方颗粒

图 3 大黄与酒大黄配方颗粒二阶导数光谱

3 讨论

傅里叶变换红外光谱操作简单,容易掌握,人为因素影响较小,重复性、再现性好,且红外光谱仪价格相对便宜,利于推广普及。目前,使用红外光谱法对中药进行的研究主要集中在定性分析方面,根据红外光谱的峰数、峰位、峰形和峰强度以及指纹区的面貌等进行判断。

与高效液相色谱法相比,红外光谱法能够对中药的全组份进行测定,避免了目前中药研究一般只测定中药中某种有效成分的做法,符合中医辨证思