

# 半夏的 electrochemistry 指纹图谱研究

邹桂华<sup>1\*</sup>, 李守君<sup>2</sup>, 沈广志<sup>1</sup>

(1. 牡丹江医学院药学院, 黑龙江 牡丹江 157011; 2. 佳木斯大学药学院, 黑龙江 佳木斯 154007)

**[摘要]** 目的: 建立半夏的 electrochemistry 指纹图谱。方法: 采用  $H^+ - Mn^{2+} - CH_3COCH_3 - BrO_3^-$  为振荡体系, 以中草药为反应底物, 应用 electrochemistry 工作站记录化学振荡体系中的电位 ( $E$ ) 随时间 ( $t$ ) 的变化, 获得中药 electrochemistry 指纹图谱。结果: 半夏与水半夏的 electrochemistry 指纹图谱各具特色, 差异明显。结论: 可以利用此方法鉴别半夏, 该方法经济、简便、易行。

**[关键词]** electrochemistry 指纹图谱; 振荡; 半夏

**[中图分类号]** R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2011)17-0100-03

## Study on Electrochemistry Fingerprint of Rhizoma Pinelliae

ZOU Gui-hua<sup>1\*</sup>, LI Shou-jun<sup>2</sup>, SHEN Guang-zhi<sup>1</sup>

(1. Pharmacy Department of Mudanjiang Medical University, Mudanjiang 157011, China;

2. Pharmacy Department of Jia Mu Si University, Jiamusi 154007, China)

**[Abstract]** **Objective:** To establish the electrochemistry fingerprint of Rhizoma Pinelliae. **Method:**  $H^+ - Mn^{2+} - CH_3COCH_3 - BrO_3^-$  chemical oscillation system was used with Chinese herbal medicine as reaction substrate to get the electrochemistry fingerprint of Chinese herbal medicine by recording the electrochemical potential of oscillation system over time using electrochemical workstation. **Result:** Rhizoma Pinelliae and Rhizoma Typhonii had different characteristics and the difference was significant. **Conclusion:** The method is simple and convenient and can be used to distinguish Rhizoma Pinelliae.

**[Key words]** electrochemistry fingerprint; oscillation; Rhizoma Pinelliae

化学振荡作为一种分析检测技术已经得到了广泛的应用, 近年来在中药鉴定方面也有报道<sup>[1-4]</sup>。应用化学振荡技术, 中草药为振荡反应的底物, 采用 electrochemistry 工作站, 测定其体系中电位的变化值, 获得了各具特色的  $E-t$  曲线, 将其称为中药 electrochemistry 指纹图谱。本文测定了半夏的 electrochemistry 指纹图谱并将其与水半夏进行了比较, 实验证明可以利用此方法鉴别半夏与水半夏, 并且该方法样品无需预处理, 经济、简便、易行。

### 1 材料

HK-2A 型超级恒温水浴 (宁波海曙天恒仪器

厂), 5-I 型磁力搅拌器 (中外合资深圳天南海北有限公司), 217 型饱和甘汞电极, 213 型铂电极 (上海精密科学仪器有限公司), LK2005 型 electrochemistry 工作站 (天津市兰力科化学电子高科技有限公司), 带恒温夹套的玻璃反应器 (自制)。

$H_2SO_4$ ,  $KBrO_3$ ,  $CH_3COCH_3$ ,  $MnSO_4$  (均为分析纯用二次蒸馏水配制); 半夏、水半夏 (市售, 按《中国药典》2005 年版 (一部) 相关项下鉴别为半夏与水半夏)。

### 2 方法与结果

**2.1 测定方法** 将草药烘干至恒重, 粉碎, 得到粒径小于 0.125 mm 的中草药粉末。取中草药粉末 1.000 0 g (准确到 0.002 g), 加入玻璃反应器中, 分别加入  $H_2SO_4$ ,  $CH_3COCH_3$ ,  $MnSO_4$ ,  $KBrO_3$ , 使各组分质量浓度为  $[H^+] = 2 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ ,  $[Mn^{2+}] = 0.005 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ ,  $[CH_3COCH_3] = 0.15 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ ,

**[收稿日期]** 20101202(006)

**[基金项目]** 黑龙江省自然科学基金项目 (D200918)

**[通讯作者]** \* 邹桂华, Tel: 13845362412, E-mail: zou\_gui\_hua@ yahoo. com. cn

$[\text{BrO}_3^-] = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。温度控制在  $(37 \pm 0.02) \text{ }^\circ\text{C}$ , 搅拌速度为  $500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。以 217 饱和甘汞电极作参比, 213 型铂电极作指示电极。加入  $\text{KBrO}_3$  时开始计时, 记录电化学振荡体系中电位 ( $E$ ) 随时间 ( $t$ ) 的变化, 用 Origin 软件绘制  $E-t$  曲线。即得到中药电化学指纹图谱。

**2.2 中药电化学指纹图谱特征参数** 中药电化学指纹图谱可分为 3 个部分: 诱导曲线、振荡曲线、停振曲线。其特征参数如图 1 所示。本文选取了 4 个典型的参数对图谱进行考察。诱导时间: 从反应开始到振荡开始的时间。振荡周期: 完成一次振荡循环所需要的时间(以前 10 个周期的平均值为振荡周期)。振荡寿命: 从振荡开始到振荡结束的时间。最高电位: 诱导曲线的电位最高值。

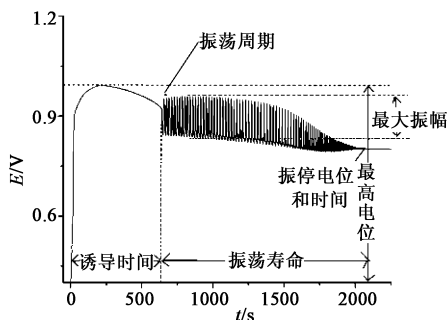


图 1 中药的电化学指纹图谱及其特征参数

### 2.3 实验条件的选择

**2.3.1 温度** 实验表明, 提高体系的反应温度, 反应的诱导时间和振荡周期都缩小。温度过高振荡的周期太小不易观察, 而温度过低振荡的时间过长, 增加检测时间。实验选用近似于人体温度的  $37 \text{ }^\circ\text{C}$  作为反应的温度。

**2.3.2 搅拌速度** 搅拌速度增大有利于提高中药溶出物质的速率, 诱导时间缩短, 但搅拌速度过高体系不稳定, 影响实验效果。本实验选择搅拌速度为  $500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

**2.3.3 中草药加入量** 实验表明诱导时间和振荡周期都随着中草药浓度的增加而减小, 中草药的浓度与诱导时间  $t_{in}$  和振荡周期  $t_p$  均呈良好的线性关系。本实验选取中草药的量为  $1.000 \text{ g}$ 。

**2.3.4 浓度的影响** 中草药是被氧化的有机底物, 溴酸钾是氧化剂, 硫酸的作用是调节溶液的酸度, 硫酸锰是催化剂; 丙酮起的作用是除去过量的  $\text{Br}_2$ , 使反应能够顺利的进行。实验表明任何一种物质浓度发生改变, 得到的图谱都会发生变化, 所以在进行检

测时必须固定体系各种物质的浓度。本实验体系组分浓度为:  $[\text{H}^+] = 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{Mn}^{2+}] = 0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{CH}_3\text{COCH}_3] = 0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{BrO}_3^-] = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

最终反应条件为: 中药加入量  $1.0 \text{ g}$ , 搅拌时间  $10 \text{ min}$ , 温度  $(37 \pm 0.02) \text{ }^\circ\text{C}$ , 搅拌速度为  $500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $[\text{H}^+]_0 = 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{Mn}^{2+}]_0 = 0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_0 = 0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

**2.4 半夏的电化学指纹图谱** 按照 2.1 实验方法测定半夏的电化学指纹图谱如图 2 所示。

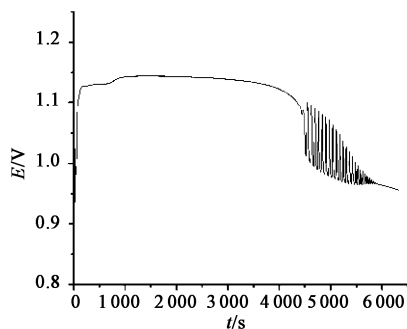


图 2 半夏的电化学指纹图谱

**2.5 重复性实验** 按照 2.1 实验方法测定半夏的电化学指纹图谱 5 组, 将数据导入 MATLAB 数据库, 经 MATLAB 计算其图谱的相关系数和夹角余弦, 结果均  $> 0.9$ 。特征参数  $\text{RSD} < 2.5\%$ , 可以证明重复性良好。

**2.6 半夏与水半夏的鉴别** 半夏为天南星科植物半夏 *Pinellia ternate* (Thunb.) Breit. 的干燥块茎, 又名旱半夏, 具有燥湿化痰、降逆止呕, 消痞散结的作用。水半夏为天南星科植物鞭檐犁头尖 *Typhonium Flagelliforme* (Lodd.) Blume 的干燥块。虽然它与半夏有相似的燥湿化痰、止咳作用, 但止呕作用不明显, 故不宜代替半夏使用<sup>[5]</sup>。有必要对其进行鉴别。

**2.6.1 半夏和水半夏的电化学指纹图谱** 按试验方法测定半夏与水半夏的电化学指纹图谱见图 3。

**2.6.2 电化学指纹图谱特征参数** 制备半夏与水半夏的电化学指纹图谱 5 组, 计算其最高电位、诱导时间、振荡周期、振荡寿命四项特征参数的平均值和标准偏差  $s$ , 见表 1。

从整体上看半夏与水半夏的电化学指纹图谱非常相似, 最高电位相同, 但诱导时间、振荡寿命、振荡周期半夏都小于水半夏。实验结果表明电化学指纹图谱具有明显差异。

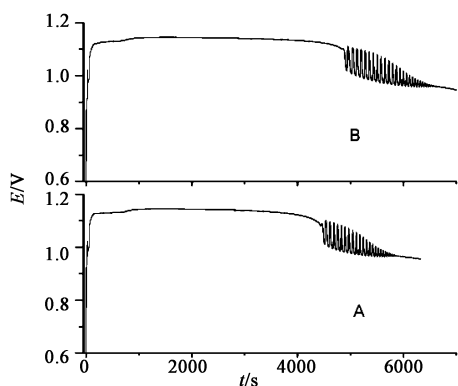


图 3 半夏 A 与水半夏 B 的电化学指纹图谱

表 1 半夏与水半夏电化学指纹图谱的特征参数 ( $\bar{x} \pm s, n=5$ )

药材名称	最高电位/V	诱导时间/s	振荡周期/s	振荡寿命/s
半夏	1.14 ± 0.01	4 522 ± 19.5	71.8 ± 3.2	1 428 ± 41.5
水半夏	1.14 ± 0.01	4 936 ± 26.1	79.6 ± 4.5	1 707 ± 62.1

**2.6.3 聚类分析** 将半夏和水半夏各 5 个样品按实验方法测定其电化学指纹图谱,并将其特征参数以平均欧氏距离为度量准则,以组间连接法“linkage”命令为分组原则,用 MATLAB7.0 对数据进行聚类分析,结果见图 4。

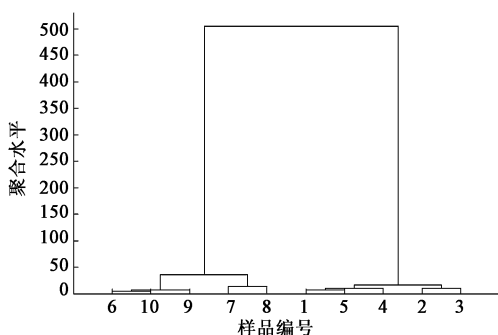


图 4 半夏与水半夏特征数据的聚类分析

聚类分析结果表明,10 个样品聚为两类,与电化学指纹图谱得到的结果相同。证明了电化学指纹图谱可以用来鉴别半夏与水半夏。

### 3 讨论

半夏与水半夏外形相似,容易发生混用。目前

对半夏与水半夏鉴别的报道很多,采用的方法多为性状鉴别、显微鉴别、薄层层析鉴别、紫外光谱鉴别。本文采用电化学指纹图谱技术,固定反应条件只改变中草药的种类,得到的半夏与水半夏的电化学指纹图谱有明显的区别,可以对其进行鉴别。

电化学指纹图谱测定时样品无需预处理,只须将中草药粉碎,因此所反映的信息是草药中所有成分的群集体现。我们利用中草药作为化学振荡反应的底物,由于中药中所含的成分各不相同,所得到的电化学指纹图谱的特征参数如诱导时间、振荡寿命、振荡周期、最高电位都具有指纹特征,利用这些特征参数以及电化学指纹图谱上的整体特征可以对中草药进行鉴别。实验证明利用电化学指纹图谱可以用来鉴别半夏与水半夏。该方法无需大型仪器、无需预处理、简单易行,图谱具有“指纹性”等优点,是一种有效的中草药检测方法,值得推广使用。

### [参考文献]

- [1] 张泰铭,梁逸曾,袁斌,等. 中药电化学指纹图谱的检测方法和条件因素[J]. 科学通报,2007,52(13):1515.
- [2] 李宗孝,原春兰. 用振荡指纹图谱辨识中草药[J]. 中药材,2004,27(1):10.
- [3] 李守君,邹桂华,黄金宝,等. 应用电化学指纹图谱技术鉴别几组易混中药材[J]. 中药材,2009,32(11):1680.
- [4] 李守君,黄金宝,邹桂华,等. 应用电化学指纹图谱优化黄连水提取工艺的研究[J]. 分子科学学报,2009,25(4):268.
- [5] 李祥昉. 半夏与其混淆品水半夏的鉴别[J]. 河南中医学院学报,2008,23(3):24.
- [6] 陈效忠,邹桂华,李守君,等. 电化学指纹图谱鉴别几种贝母药材的新方法[J]. 中国实验方剂学杂志,2011,17(2):73.
- [7] 孙长海,王瑜,徐明亮,等. 不同产地莪术电化学振荡指纹图谱的研究[J]. 中国现代应用药学,2010,27(10):912.

[责任编辑 蔡仲德]