

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

郭桂明¹, 马莉^{2*}, 穆阳², 武彦文³

(1. 首都医科大学附属北京中医医院药剂科, 北京 100010; 2. 首都医科大学中医药学院, 北京 100069;
3. 北京市理化分析测试中心, 北京 100089)

[摘要] 目的: 建立炙制大黄饮片辅料加入与否的快速测定方法。方法: 采用红外光谱法测定黄酒、米醋、生大黄、醋大黄、酒大黄红外光谱图, 通过分析红外光谱图峰位、峰强的不同, 快速判断炙法炮制的大黄饮片中辅料是否加入。结果: 经黄酒、米醋等液体辅料炮制后, 生大黄较之酒大黄、醋大黄的红外图谱 $1\ 623\ \text{cm}^{-1}$ 与 $1\ 047\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰间比例有明显变化, 二阶导数图谱存在显著差异。结论: 该法可用于快速测定。

[关键词] 红外光谱; 炙法; 炮制辅料; 大黄炮制品

[中图分类号] R283.6 [文献标识码] B [文章编号] 1005-9903(2010)13-0025-03

炙法是我国传统制药技术中尤为重要的一种炮制方法^[1]。炙药时辅料虽渗入药物内部, 生熟饮片却无显著差异, 炮制终点的评判, 仅靠感官、颜色等进行人为的经验控制^[2], 致使饮片炮制时辅料合格与否、加与不加, 饮片的外观形状均无显著差异, 饮片该炙用而生用的现象普遍存在。大黄是常用的泻下药。其中酒大黄、醋大黄均采用炙法炮制, 酒大黄借黄酒升提之性, 引药上行, 善清上焦血分热毒; 醋大黄泻下作用减弱, 以消积化痰为主。本文以酒炙大黄、醋炙大黄饮片为研究对象, 通过分析酒炙大黄、醋炙大黄与生大黄的红外光谱和二阶导数红外光谱图的差异性, 比较其峰强、峰位的不同, 炙制过程中液体辅料(米醋、黄酒)的加入很容易凸显其鉴别特性, 从而为仅以经验鉴别作为质量控制手段的炙制中药提供可参考的指标。

1 实验部分

1.1 药材及炮制辅料 大黄药材购于同仁堂大药房, 经首都医科大学中医药学院李佳博士鉴定; 龙门米醋(20071102S/20081016E 北京王致和食品集团有限公司); 会稽山黄酒(会稽山绍兴酒股份有限公司)。

1.2 样品制备 醋大黄的炮制: 取净大黄 2 kg 放入密闭容器中, 再加入米醋 300 mL 喷淋搅匀, 闷透,

待醋被吸尽后, 置锅内, 用文火炒干, 取出, 晾凉; 酒大黄的炮制: 取净大黄 2 kg 放入密闭容器中, 再加入黄酒 200 mL 喷淋搅匀, 闷透, 待酒被吸尽后, 置锅内, 用文火炒干, 色泽加深, 取出晾凉。取生大黄及其炮制品粉碎, 过 200 目筛; 按药典方法取样, 取上述生大黄、酒大黄、醋大黄粉末少量, 与 KBr 混合, 研磨均匀后压片, 放入红外光谱仪中测定。

1.3 实验过程与数据处理 采用 Spectrum GX 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 Perkin Elmer 公司), DTGS 检测器扫描获得红外谱图; 光谱范围: $4\ 000 \sim 400\ \text{cm}^{-1}$, 分辨率 $4\ \text{cm}^{-1}$, 扫描时扣除了水和二氧化碳的干扰; 二阶导数谱是取原始谱图各点的二阶导数, 以 13 点平滑处理获得。同时对样品的红外图谱和二阶导数图谱进行相关分析, 分析范围 $2\ 000 \sim 800\ \text{cm}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 生大黄、醋大黄、酒大黄的红外图谱对比与分析 由图 1 可知, 酒大黄与生大黄比较, 由于液体辅料黄酒的渗入, 乙醇等成分的影响, 改变生大黄的药性, 使 $1\ 623, 1\ 317, 1\ 049\ \text{cm}^{-1}$ 的峰之间的比例发生明显变化。由图 2 可知, 醋大黄与生大黄比较, 醋大黄经米醋炙制后, 通过乙酸等成分的作用, $1\ 623, 1\ 317, 1\ 049\ \text{cm}^{-1}$ 的峰之间的比例发生明显变化。

由图 3 可知大黄经过不同的辅料炮制以后, 其对应炮制品的红外光谱存在明显差异。现把 $1\ 623\ \text{cm}^{-1}$ 左右的峰记为 a 峰, $1\ 317\ \text{cm}^{-1}$ 左右的峰记为 b 峰, $1\ 047\ \text{cm}^{-1}$ 左右峰记为 c 峰。Ia/b 表示 a 峰与 b 峰的峰强比值。Ia/c 表示 a 峰与 c 峰的峰强比值。

[收稿日期] 2009-12-25

[基金项目] 首都医科大学基础临床科研合作基金(09JL09)

[通讯作者] * 马莉, 博士, 讲师, 研究方向: 中药质量控制, 中药炮制新工艺与新技术, 010-83911635, E-mail: marytjy66@yahoo.com.cn

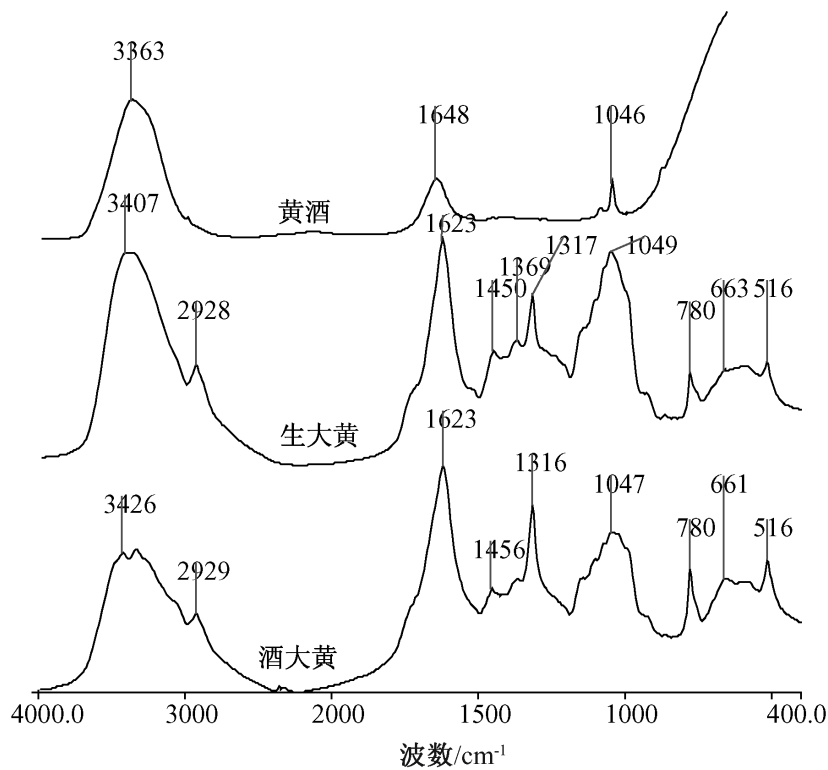


图 1 黄酒、生大黄、酒大黄的红外光谱图

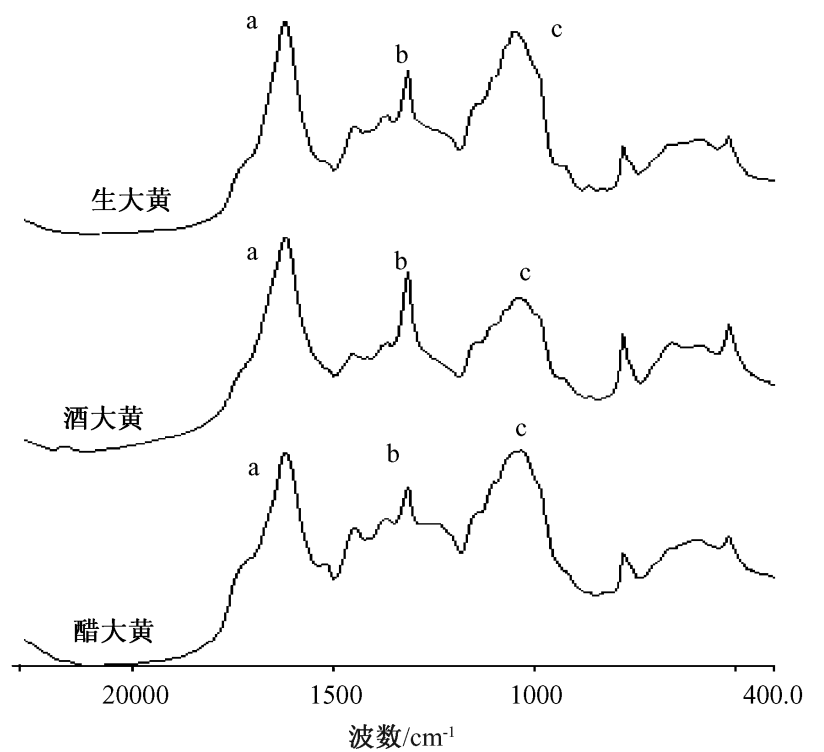


图 3 生大黄及其炮制品同坐标的红外光谱图

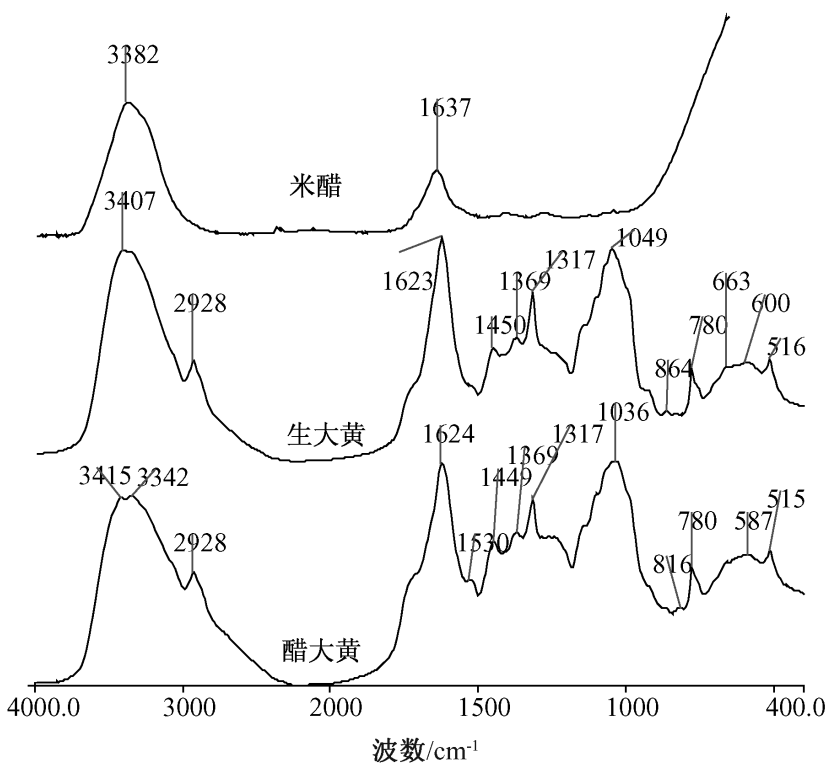


图 2 米醋、生大黄、醋大黄的红外光谱图

大黄各炮制品的峰位、峰强及 $I_{a/b}$ 、 $I_{a/c}$ 的差异见下表:

表 1 大黄及其炮制品的红外光谱数据分析

| 样品 | 峰位 n/cm^{-1} | 峰强 | $I_{a/b}$ | $I_{a/c}$ |
|-----|-----------------------|--------|-----------|-----------|
| 大黄 | 1 623 | 2. 732 | 1. 303 | 1. 079 |
| | 1 317 | 2. 096 | | |
| | 1 049 | 2. 531 | | |
| 酒大黄 | 1 623 | 0. 935 | 1. 242 | 1. 321 |
| | 1 317 | 0. 753 | | |
| | 1 047 | 0. 708 | | |
| 醋大黄 | 1 624 | 1. 360 | 1. 343 | 1. 748 |
| | 1 317 | 1. 013 | | |
| | 1 036 | 0. 778 | | |

由表 1 可知生大黄、酒大黄、醋大黄之间的 $I_{a/c}$ 依次变大。

2.2 生大黄、醋大黄、酒大黄的二阶导数图谱对比与分析 为进一步明确生大黄经液体辅料炮制前后红外光谱的差异性,我们对图 2 中的 FTIR 谱图进行了二阶求导(图 4)。在分辨率较高的二阶导数谱中,生大黄、酒大黄、醋大黄的差异性明显。在 $2\ 000\sim 800\ \text{cm}^{-1}$ 生大黄的特征峰为: $1\ 740, 1\ 660, 1\ 625, 1\ 516, 1\ 453, 1\ 415, 1\ 369, 1\ 317, 1\ 268, 1\ 240, 1\ 206, 1\ 160, 1\ 106, 1\ 078, 1\ 051, 1\ 024, 988, 922, 865, 833\ \text{cm}^{-1}$, 酒大黄的特征峰为: $1\ 747, 1\ 652, 1\ 621, 1\ 573, 1\ 521, 1\ 455, 1\ 418, 1\ 368, 1\ 317, 1\ 206, 1\ 160, 1\ 112, 1\ 079, 1\ 052, 1\ 020, 987, 922, 887, 863\ \text{cm}^{-1}$ 。醋大黄的特征峰为: $1\ 750, 1\ 666, 1\ 626, 1\ 518, 1\ 450, 1\ 369, 1\ 317, 1\ 265, 1\ 238, 1\ 204, 1\ 160, 1\ 106, 1\ 076, 1\ 053, 1\ 029, 986, 921, 866, 830\ \text{cm}^{-1}$; 通过比较各二阶导数谱图的峰位,可以很明显地从红外光谱图中看到:生大黄、酒大黄、醋大黄的共有特征峰为: $1\ 625, 1\ 452, 1\ 317, 1\ 205, 1\ 158, 1\ 078, 988, 922\ \text{cm}^{-1}$ 。二阶导数谱的差异主要在峰 $1\ 024, 1\ 051\ \text{cm}^{-1}$ 处,二阶导数图谱可以呈现出生大黄及其不同炮制之间的细微区别。

3 结论

生大黄炙制后,由于液体辅料的渗入,乙醇、乙酸等成分的影响,其药性发生了显著变化。通过对生大黄、醋大黄、酒大黄的红外图谱分析和二阶导数图谱分析,生大黄、酒大黄、醋大黄的红外图谱 $1\ 623\ \text{cm}^{-1}$ 与 $1047\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰间比例依次变大,二阶导数谱的差异主要在峰 $1\ 024, 1\ 051\ \text{cm}^{-1}$ 处。对于中药炮制,人们往往比较注重药材的质量,而对辅料本

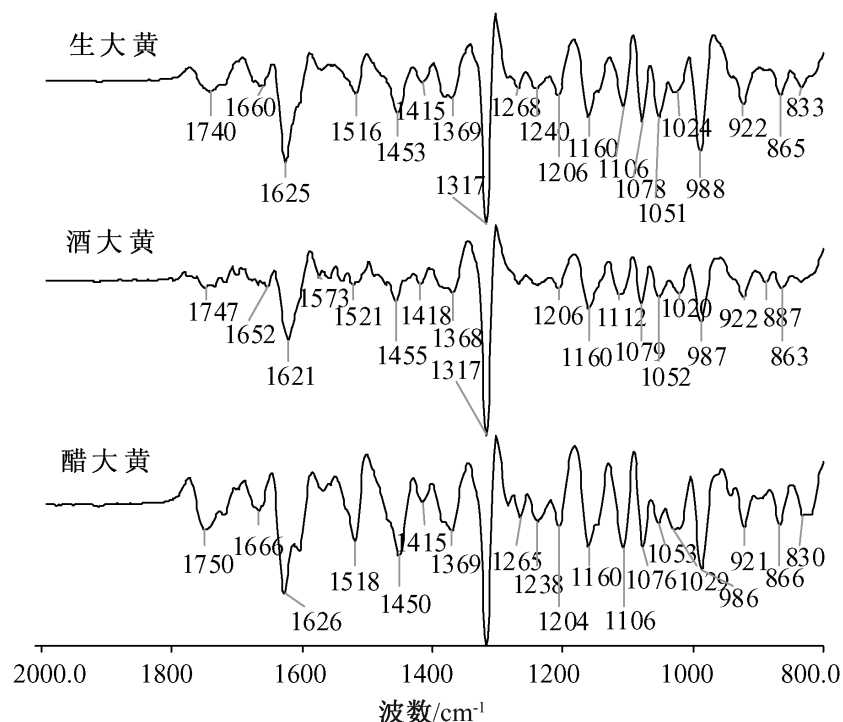


图 4 大黄、酒大黄、醋大黄的二阶导数谱图

身的重视却不够。FTIR 作为快速、无损的检测技术^[3-4], 炮制辅料加入后的叠加效应很容易凸显其鉴

别特性, 从而为炙制中药饮片辅料加入与否的快速测定, 有望在中药饮片的鉴别方面形成自主知识产权, 为中药炮制品质量控制体系的完善提供可能。

[参考文献]

- [1] 龚千峰. 中药炮制学[M]. 中国中医药出版社, 2007: 161.
- [2] 刘振启. 当前中药饮片现状仍然堪忧[J]. 首都医药, 2008(1): 23.
- [3] 李燕, 吴然然, 于佰华, 等. 红外光谱在中药定性定量分析中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(10): 1846.
- [4] 武彦文, 孙素琴, 肖小河, 等. 黄连—吴茱萸药对不同配伍方式的红外光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(7): 1797.

[责任编辑 全燕]

欢迎订阅 2011 年度《中国实验方剂学杂志》

《中国实验方剂学杂志》由国家中医药管理局主管, 中国中医科学院中药研究所和中国中西医结合学会中药专业委员会主办的学术刊物, 已成为“中国科技论文统计源期刊”(中国科技核心期刊)、“中国中文核心期刊”; “中国学术期刊综合评价数据库来源”期刊、“中国期刊网、中国学术期刊光盘版”全文收录期刊; 并被评为“中国中医药优秀期刊”及“中国学术期刊优秀期刊”。本刊创刊于 1995 年 10 月, 本着提高为主, 提高与普及相结合的办刊方针, 主要设置: 工艺与制剂、化学与分析、药理、临床、综述、经验交流、基层园地、消息等栏目, 交流方剂的药效学、毒理学、药物动力学、药物化学、制剂学、质量标准、配伍研究、临床研究、学术专论以及方剂主要组成药物的研究结果与最新进展。本刊的读者对象是从事中西医药, 尤其是方剂教学、科研、医疗、生产的高、中级工作者, 以及中医药院校的高年级学生等。

本刊为半月刊, 16 开本, 224 页, 标准刊号: ISSN1005 - 9903; CN11 - 3495/R。每期定价 25 元, 全年 600 元。国内外公开发售, 国内由北京市报刊发行局办理总发行, 邮发代号: 2 - 417; 国外由中国国际图书贸易总公司办理发行, 代号: BM4655. 欢迎订阅。本编辑部也办理邮购。地址: 北京市东直门内南小街 16 号, 《中国实验方剂学杂志》编辑部, 邮编: 100700, 联系电话: (010) 84076882, 电子邮件: czd@vip.sina.com, 网址: www.syfjxzz.com