

## 不同产地丹参药材红外光谱分析

王凌<sup>1,2</sup>, 龚慕辛<sup>1\*</sup>, 王智民<sup>3</sup>, 万楷杨<sup>3</sup>

(1. 首都医科大学中医药学院, 北京 100069; 2. 中国中医药科技开发交流中心, 北京 100027;  
3. 中国中医科学院中药所, 北京 100070)

[摘要] 目的: 建立红外光谱技术, 快速鉴别丹参药材产地及确定丹酚酸 B 含量高低。方法: 采集来自 4 个产地的 40 批丹参药材的红外光谱信息, 寻找可以反映产地特征的二阶导数红外光谱特征峰, 以及可进行丹酚酸 B 快速定量的原谱特征峰。结果: 不同产地丹参药材的二阶导数红外光谱特征吸收峰存在差异, 可以反映丹参药材的不同产地; 原谱  $1\ 262\ \text{cm}^{-1}$  峰的吸收峰高基本不受其他成分的影响, 可以反映丹酚酸 B 含量且与液相色谱含量结果呈正相关, 实现丹酚酸 B 的快速半定量。结论: 建立的红外光谱技术可以为中成药生产过程中, 投料丹参药材的快速评价提供一种新的备选方法。

[关键词] 丹参; 红外光谱; 丹酚酸 B

[中图分类号] R284.1 [文献标识码] B [文章编号] 1005-9903(2010)05-0034-04

## Salviae Miltiorrhizae Radix et Rhizoma by Infrared Spectroscopy

WANG Ling<sup>1,2</sup>, GONG Mu-xin<sup>1\*</sup>, WANG Zhi-min<sup>3</sup>, WAN Kai-yang<sup>3</sup>

(1. Chinese Medical Institute, Capital Medical University, Beijing 100069, China;

2. National Center of Traditional Chinese Medicines, Beijing 100027, China;

3. Institute of Chinese Materia Medica, China Academy of Chinese Medical Sciences, Beijing 100070, China)

**[Abstract] Objective:** To establish a fast method to evaluate the geographic origins of salviae miltiorrhizae radix et rhizoma and the contents of salvianolic acid B based on infrared spectroscopy (IR). **Method:** IR spectra of forty samples collected from 4 different origins were analyzed to search for the characteristic peaks on second derivative (2D) spectra to reflect the characteristics of origin, also to search for a characteristic peak on normalized spectra for fast quantitation of salvianolic acid B. **Result:** Some characteristic peaks on 2D spectra were found which reflect 4 different origins. The intensity of  $1\ 262\ \text{cm}^{-1}$  on normalized spectra was found to correlate well with the content of salvianolic acid B determined by high performance liquid chromatography, which realize the fast quantitative analysis of salvianolic acid B. **Conclusion:** The proposed IR method provides a new alternative of fast quality evaluation of salviae miltiorrhizae radix et rhizoma for manufacture of traditional Chinese medicine.

**[Key words]** Salvia miltiorrhiza Bge.; Infrared Spectroscopy; Salvianolic acid B

丹参系唇形科植物丹参 *Salvia miltiorrhiza* Bge. 的干燥根及根茎<sup>[1]</sup>, 性苦、微寒, 归心、心包、肝经, 具有活血祛瘀、凉血清心、养血安神功效<sup>[2]</sup>, 临床上广

泛应用于治疗心脑血管疾病和肝脾病等。目前生产中控制投料药材质量的方法是按照药典, 进行提取、分离、色谱分析, 步骤复杂, 虽然可以基本确定药材质量, 却大大降低了检测效率, 基本无法实现生产过程中的在线质量控制, 不能及时、高效地发现生产过程(投料)中存在的质量问题。

本文采用中红外光谱技术对丹参药材的产地、主成分进行质量评价。将陕西、四川、河南、山东等 4 个产地共 40 批丹参药材的红外光谱原谱、归一化

[收稿日期] 2010-02-25

[基金项目] “重大新药创制”科技重大专项(中药生产技术与过程控制技术标准平台 2009ZX09308-003)

[通讯作者] \* 龚慕辛, Tel: (010) 83911626; E-mail: gongmuxin@126.com

谱、二阶导数谱中的特征峰与主成分丹酚酸 B 的特征峰比较,寻找可用于产地判别、含量测定的特征峰位,同时按照药典方法进行样品中丹酚酸 B 液相色谱含量测定,寻找特征位置吸收峰峰高与含量测定之间相关关系,实现丹参药材的简便、快捷评价,为中成药生产过程中原料投料的质量控制提供一种备选方法。

### 1 实验材料

**1.1 样品** 丹参(*Salvia miltiorrhiza* Bge.) 药材来自北京华邈饮片厂和天士力制药股份有限公司,陕西、四川、河南、山东四产地共 40 批丹参药材(见表 1),品种鉴定专家为中国医学科学院药用植物研究所许扬副研究员。对照品丹酚酸 B 购于中国药品生物制品检定所(批号 111562-200807)。乙腈、甲醇为色谱纯,甲酸为分析纯,实验用水为二次蒸馏水。丹参药材经清洗、晾干、粉碎后过 80 目筛,并放置干燥器中备用。

表 1 丹参药材产地来源表

丹参产地	批数
陕西	14
四川	10
河南	11
山东	5

**1.2 实验仪器** TENSOR27 型红外光谱仪(德国 Bruker 公司)、OPUS 软件、赛多利斯 BSA224S 分析天平(德国)、Agilent 1100 高效液相色谱仪(安捷伦科技有限公司)。

### 1.3 实验方法

**1.3.1** 丹参药材粉碎、过筛、干燥后,取 1 mg 丹参药材粉末与溴化钾(KBr)碎晶混合研磨充分均匀后,压片成厚度约 1 ~2 mm 的透明薄片,将薄片放入红外光谱仪测定样品的红外光谱。丹酚酸 B 同法采集红外光谱数据。

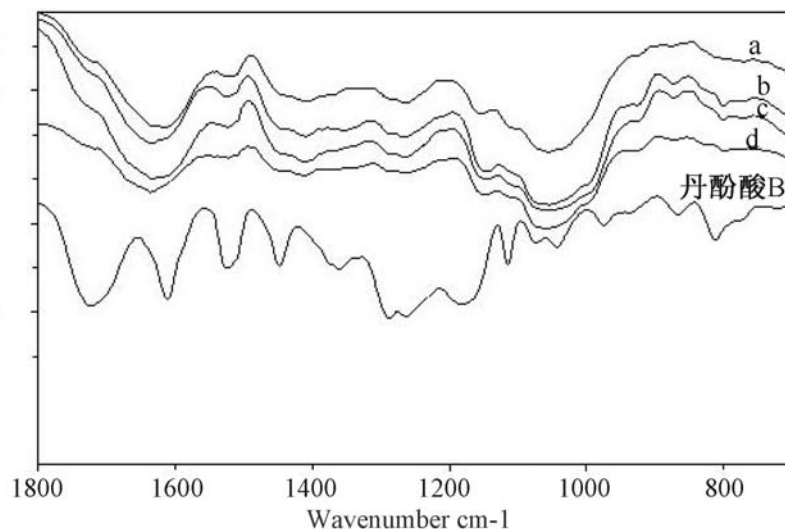
**1.3.2** 另取采集过红外光谱的相同丹参样品,用 HPLC 法测定其酚酸 B 含量。按照药典方法<sup>[1]</sup>,色谱柱为 Waters Semetry C<sub>18</sub> 柱(4.6 mm ×250 mm, 5 μm),流动相为甲醇-乙腈-甲酸-水(30 10 1 59),体积流量 1 mL · min<sup>-1</sup>,检测波长 286 nm,进样量 10 μL,理论塔板数不低于 3 000。

## 2 结果

丹参药材因受不同地区生长环境、土壤条件等诸多因素的影响,成分种类、含量存在差异,不同产

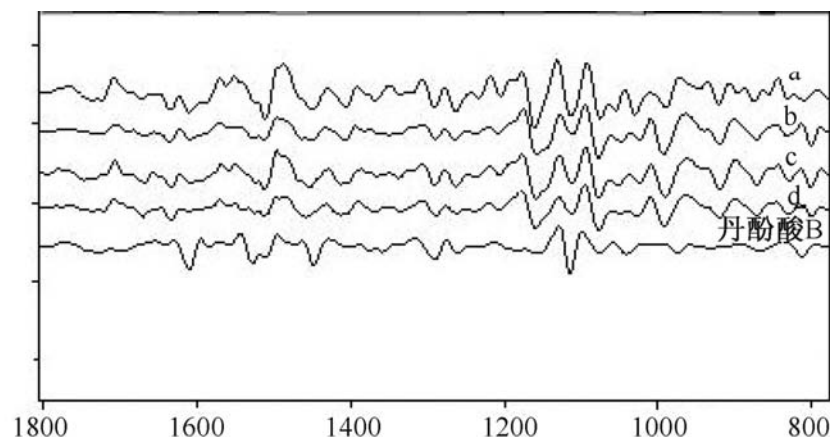
地丹参药材红外光谱相似但不尽相同,特征峰位之间也存在差异。丹参酮 IIA 由于在药材中含量低(2005 版《中华人民共和国药典》规定不小于 0.20%),预实验发现在药材中的红外光谱特征信息较弱,低于红外光谱的检测限,故本文未进行研究。药典测定的另一个主成分丹酚酸 B 在丹参药材中含量较高(规定不小于 3.0%),主成分基团受内外环境影响也较小,故选用丹酚酸 B 作为本文研究的重点,并以特征信息丰富的 1 800 ~700 cm<sup>-1</sup> 为研究光谱区间。

**2.1 不同产地丹参药材红外光谱比较** 丹酚酸 B 原谱经基线校正和归一化后,吸收峰较集中出现在 1 612 ~ 812 cm<sup>-1</sup> 波数范围,最大吸收峰在 1 288 cm<sup>-1</sup>;陕西、四川、河南、山东四产地红外吸收峰集中出现在 1 636 ~1 056 cm<sup>-1</sup> 范围(图 1)。原谱吸收峰位的差异性部分体现了丹参药材产地特性,但各成分基团相互影响,吸收峰相互重叠严重,无法体现谱图的产地差异性,更无法确定其中丹酚酸 B 的含量。为进一步确定不同产地特征,寻找可用于丹酚酸 B 特征定量的峰位,采用二阶导数谱进一步分析研究<sup>[3-7]</sup>。



a. 陕西; b. 四川; c. 河南; d. 山东

图 1 不同产地红外透射光谱原谱



a. 陕西; b. 四川; c. 河南; d. 山东

图 2 不同产地红外二阶导数谱

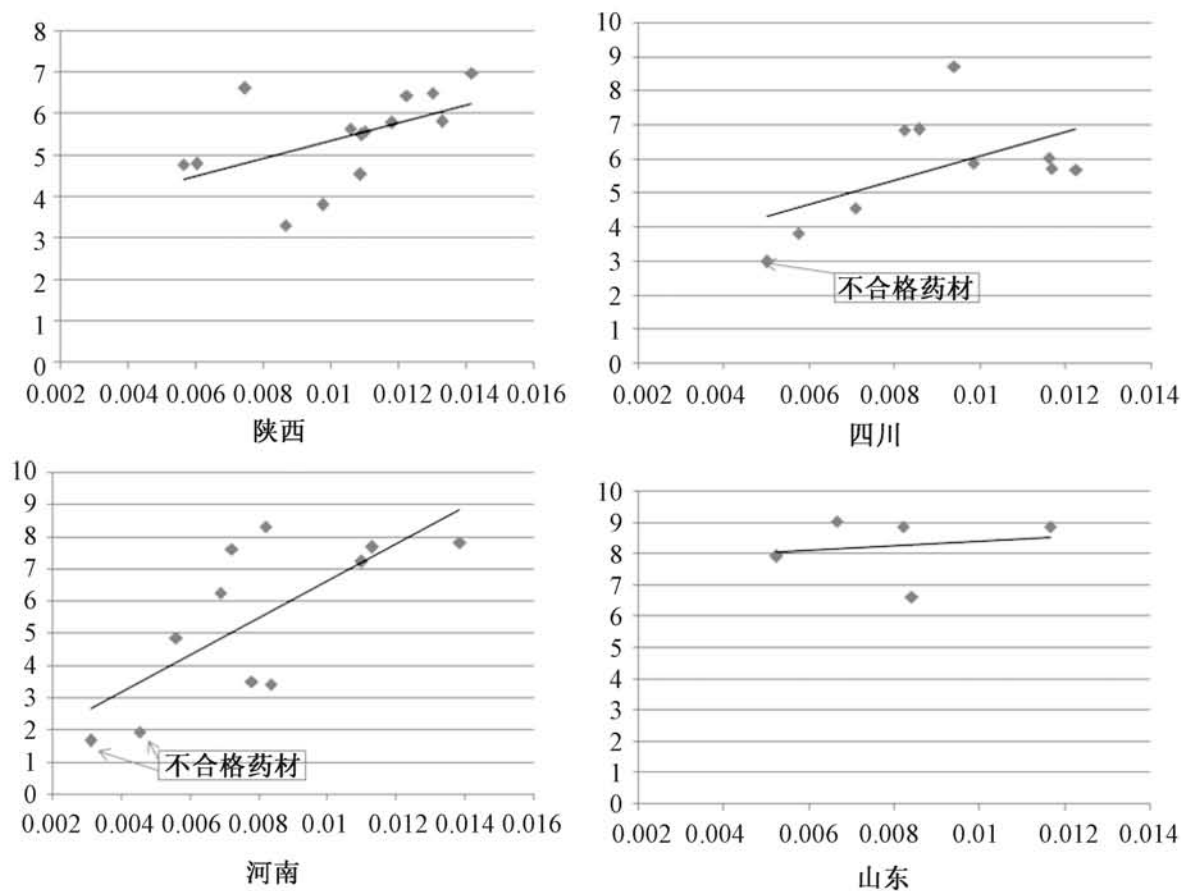


图 3 丹酚酸 B 在  $1262\text{ cm}^{-1}$  峰位峰高值与液相色谱测定结果比较  
(横坐标为原谱吸收峰值;纵坐标为丹酚酸 B 含量值)

### 2.2 不同产地丹参药材红外光谱二阶导数谱比较

将原谱归一化并取二阶导数后,各产地丹参药材与丹酚酸 B 对照品出现基本相同的特征峰位,不同产地其特征峰位的分布也呈现差异性(图 2)。1 693、1 448 和  $1\,336\text{ cm}^{-1}$  是陕西丹参不同于其他产地的特征峰位;四川丹参  $1\,158\text{ cm}^{-1}$  特征峰位与陕西丹参有重合,但又不具有陕西丹参 1 693、1 512、1 448 和  $1\,336\text{ cm}^{-1}$  特征峰位;河南丹参与四川丹参有相似的特征峰位分布,但缺少四川丹参的  $1\,158\text{ cm}^{-1}$  特征峰位;山东丹参与河南和四川有共性的  $1\,291$ 、 $1\,115\text{ cm}^{-1}$  和  $1\,076\text{ cm}^{-1}$ , 但又有不同于四川和河南的  $1\,512\text{ cm}^{-1}$  特征峰位。可见,二阶导数谱中某些与丹酚酸 B 对应的特征峰(组)出现与否,可以用作不同产地丹参药材的初步判定<sup>[3-7]</sup>。

表 2 丹酚酸 B 和四个产地丹参二阶导数谱特征峰位表

丹酚酸 B	陕西	四川	河南	山东
1 693	1 693	—	—	—
1 611	1 611	1 611	1 611	—
1 512	1 512	—	—	1 512
1 448	1 448	—	—	—
1 336	1 336	—	—	—
1 291	—	1 291	1 291	1 291
1 262	1 262	1 262	1 262	1 262
1 158	1 158	1 158	—	—
1 115	1 115	1 115	1 115	1 115
1 076	—	1 076	1 076	1 076

### 2.3 不同产地丹参药材红外光谱定量分析

丹参药材红外光谱的原谱与二阶导数谱都是多组分共同影响形成的全信息光谱图,丹酚酸 B 谱图信息隐含其中,需要寻找到丹参药材中最能体现丹酚酸 B 结构及含量的特征峰位,才可能实现定量分析,在丹酚酸 B 二阶导数谱的 10 个特征峰位中,只有 1 262、1 115 是“共有峰”,其他 8 个峰为“非共有峰”。

通过提取特征峰位表中对应位置的原谱吸收峰值,发现在  $1\,262\text{ cm}^{-1}$  处吸收峰值最大,比其他特征峰位吸收峰高,同时  $1\,262\text{ cm}^{-1}$  峰位也是各产地二阶导数峰位表中的共有峰位,可初步认为  $1\,262\text{ cm}^{-1}$  系受其他成分影响相对较小的特征峰位。进一步研究发现,  $1\,262\text{ cm}^{-1}$  峰位的峰高值与液相色谱的含量测定结果呈较好的正相关关系(图 2),据此可选择  $1\,262\text{ cm}^{-1}$  峰位作为丹酚酸 B 受其他成分影响较小的特征峰位,直接用作半定量分析。

由图 3 可见,若以  $1\,262\text{ cm}^{-1}$  峰位的吸收峰强度 0.005 为阈值,陕西丹参的指定峰位吸收峰强度都在 0.006 ~ 0.014 之间,比其他产地吸收峰值要高,液相色谱测定丹酚酸 B 的含量也均符合药典标准;四川丹参有一个样品其吸收峰为 0.004 993,对应的丹酚酸 B 含量为 2.99% (不符合药典标准);河南丹参有两个样品小于 0.005,与药典标准差距较大两个对应的丹酚酸 B 含量为 1.67% 和 1.93%,山东丹参未出现强度小于 0.005 的样品,其液相色谱