

麻黄与桂枝混合汤剂的红外光谱

林文硕^{1,2}, 郭绍忠², 黄浩³, 陈荣^{1*}, 冯尚源¹, 李永增¹, 陈伟炜¹

1 福建师范大学, 医学光电科学与技术教育部重点实验室, 福建 福州 350007

2 福建工程学院数理系, 福建 福州 350108

3 福建中医学院公共管理系, 福建 福州 350108

摘要 测试了单味药麻黄、桂枝及麻黄+桂枝混合汤剂红外光谱, 标示其吸收峰, 并确认其归属。在麻黄+桂枝汤剂中保留了麻黄、桂枝单味药物汤剂中的某些成分, 见麻黄+桂枝光谱 1 205 和 1 074 cm^{-1} 处等; 麻黄、桂枝光谱中的某些成分并未在麻黄+桂枝光谱中出现, 见麻黄+桂枝光谱 1 394 和 678 cm^{-1} 处等; 在麻黄+桂枝汤剂光谱中, 出现了新的吸收峰, 见麻黄+桂枝光谱 757 和 1 407 cm^{-1} 处等。同时, 因吸收峰位置有所改变, 说明各基团在麻黄、桂枝、麻黄+桂枝汤剂中所处的化学环境不同。在麻黄+桂枝汤剂中可能新生成了麻黄、桂枝单味药物汤剂中所没有的化学成分。麻黄+桂枝汤剂所包含的药物成分并非单味麻黄、桂枝汤剂所含药物成分的简单相加。文章在研究麻黄+桂枝混合汤剂红外光谱的基础上提出了方剂光谱学的概念。

关键词 方剂光谱学; 红外光谱; 麻黄; 桂枝; 汤剂; 复方配伍

中图分类号: R284.1, R289.5 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)07-1847-04

引言

中医药学是中华民族宝贵的文化遗产, 为世界医药卫生事业作出了重大贡献。对于中医临床采用的单味中药生化成分已有较多研究, 然而临床使用的中药方剂基本上是由数味乃至数十味中药组成的复方, 复方中的生化成分与组成复方的单味药生化成分之间的关系, 是人们极为关注的内容。不少学者都曾从生物化学、药理角度对基本方剂做过较为深入、系统的研究, 但未取得突破性的进展^[1-5]。采用现代科学技术研究分析中药复方配伍, 仍是中医药领域的研究重点, 该研究已被列入 2007 年国家自然科学基金计划鼓励资助范围^[6]。

麻黄汤是医圣张仲景《伤寒杂病论》中的一个方剂, 临床运用十分广泛。麻黄解表散寒, 宣肺平喘; 桂枝发汗解肌, 温经通脉。在感冒风寒表实证中, 麻黄常与桂枝相须为用, 以增强发汗力^[7]。麻黄与桂枝共煎后, 物质是否有发生变化, 如何变化, 值得我们进一步研究。红外光谱法能快速、准确地测量物质的生化成分^[8-12]。目前尚未见采用红外光谱法研究麻黄汤拆方蒸煮后的化学结构的研究。本文试图从光谱角度, 探讨麻黄与桂枝配伍后的光谱变化, 研究麻黄与桂枝共煎后的相互作用。

1 实验部分

1.1 实验仪器及样材

Avatar360 FTIR 光谱仪, Galanz 电磁炉, 干燥箱。麻黄 36 g, 桂枝 24 g, 购自福州华榕门诊部。

1.2 样品备置

按麻黄汤全方两倍药量称取麻黄 18 g, 桂枝 12 g, 麻黄 18 g+桂枝 12 g。用 1 200 mL 蒸馏水分开浸泡各组药材 20 min, 再煎煮 30 min。煎煮麻黄 18 g+桂枝 12 g 时, 麻黄先煎 20 min, 再和余药共煎 30 min。滤去渣, 置干燥箱蒸发去水分。

1.3 光谱测试

用 Avatar360 FTIR 光谱仪分别测量麻黄, 桂枝, 麻黄+桂枝煎剂溶质的红外光谱。

2 实验结果

图 1 为麻黄单味汤剂红外吸收光谱: 在 701, 1 043, 1 076, 1 205, 1 394, 1 604, 1 718, 2 341, 2 368, 2 939 cm^{-1} 处出现吸收峰。

收稿日期: 2008-03-26, 修订日期: 2008-06-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(60711120031, 60778046)和厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室项目资助

作者简介: 林文硕, 女, 1983 年生, 福建工程学院数理系助理实验师 * 通讯联系人 e-mail: chenr@fjnu.edu.cn

©1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

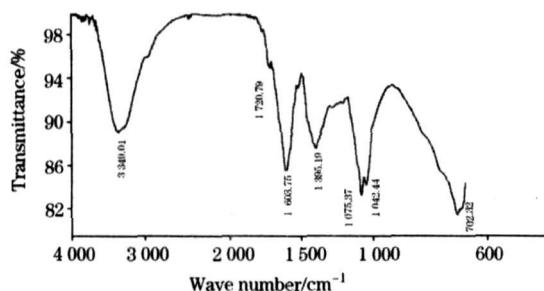


Fig 1 Infrared absorption spectrum of decoction single herba ephedrae

结构基团与吸收频率的关系: 麻黄光谱 701 cm^{-1} 处出现烷基 CH_2 平面摇摆, $\text{C}-\text{S}$ 伸缩振动; $1\ 043\text{ cm}^{-1}$ 处出现芳香族和乙烯基 $=\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 对称伸缩振动, 甾体羟基平展; $1\ 076\text{ cm}^{-1}$ 处为脂肪族和环非对称伸缩振动, 单取代苯环, 1,2-双取代苯环, 1,3-双取代苯环, 1,4-双取代苯环, 1,2,3-三取代苯环, 1,2,4-三取代苯环, 1,2,5-三取代苯环 $\text{C}-\text{H}$ 平面内弯曲振动; $1\ 394\text{ cm}^{-1}$ 为 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动, 羧酸盐类 $-\text{COO}^-$ 对称伸缩, 胺类 CH_2 变形振动, 芳烃苯核骨架; $1\ 604\text{ cm}^{-1}$ 处为乙烯醚类 $\text{C}-\text{C}$ 伸缩振动, 伯胺 NH_2 变形振动; $1\ 450\sim 1\ 650\text{ cm}^{-1}$ 处为芳烃苯核骨架; $1\ 660\sim 2\ 000\text{ cm}^{-1}$ 为芳烃的泛频合频带; $3\ 000\sim 3\ 100\text{ cm}^{-1}$ 为苯基 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动; $3\ 350\sim 3\ 310\text{ cm}^{-1}$ 显示含氧化合物中例如哌啶等。

图 2 为桂枝单味汤剂红外吸收光谱: 在 $700, 765, 829, 1\ 033, 1\ 074, 1\ 105, 1\ 205, 1\ 390, 1\ 448, 1\ 606\text{ cm}^{-1}$ 处出现吸收峰。

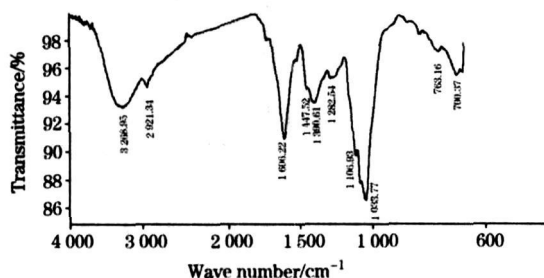


Fig 2 Infrared absorption spectrum of decoction single ramulus cinnamomi

结构基团与吸收频率的关系: 桂枝光谱 700 cm^{-1} 处为烷基 CH_2 平面摇摆, $\text{C}-\text{S}$ 伸缩振动; 765 cm^{-1} 是 NH_2 , $\text{C}-\text{H}$ 变形振动; 720 和 740 cm^{-1} 为 $-(\text{CH}_2)_n$ 一次甲基链的 CH_2 平面摇摆; 829 cm^{-1} 为 NH_2 , $\text{C}-\text{H}$ 变形振动; $1\ 033\text{ cm}^{-1}$ 为芳香族和乙烯基 $=\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 对称伸缩振动, 流体乙酰氧基平展, 环振动; $1\ 074\text{ cm}^{-1}$ 为 $\text{C}-\text{N}$, $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动; $1\ 070\sim 1\ 150\text{ cm}^{-1}$ 为 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 脂肪族和环非对称伸缩振动, 单取代苯环, 1,2-双取代苯环, 1,3-双取代苯环, 1,4-双取代苯环, 1,2,3-三取代苯环, 1,2,4-三取代苯环, 1,2,5-三取代苯环 $\text{C}-\text{H}$ 平面内弯曲振动; $1\ 105\text{ cm}^{-1}$ 处为 $\text{C}-\text{N}$, $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 为脂肪族和环非对称伸缩振动, 流体甲氧

基平展; $1\ 390\text{ cm}^{-1}$ 及 $1\ 606\text{ cm}^{-1}$ 处为羧酸盐 $-\text{COO}^-$, 芳环杂环; $3\ 000\sim 3\ 100\text{ cm}^{-1}$ 为苯基 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动。

图 3 为麻黄+桂枝混合汤剂红外吸收光谱: 在 $705, 757, 825, 1\ 039, 1\ 074, 1\ 205, 1\ 407, 1\ 604, 1\ 724\text{ cm}^{-1}$ 处出现吸收峰。

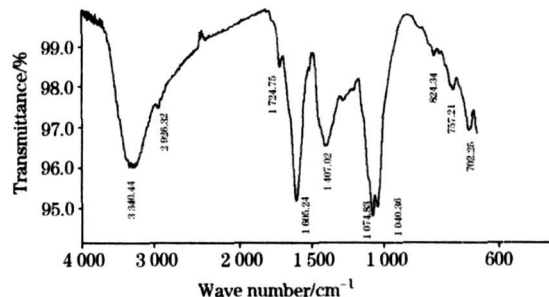


Fig 3 Infrared absorption spectrum of decoction herba ephedrae+ ramulus cinnamomi

结构基团与吸收频率的关系: 麻黄+桂枝光谱 705 cm^{-1} 处为烷基 CH_2 平面摇摆; 757 cm^{-1} 处为 $-(\text{CH}_2)_n$ 一次甲基链的 CH_2 平面摇摆; $1\ 039\text{ cm}^{-1}$ 为 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动; $950\sim 1\ 030\text{ cm}^{-1}$ 为环振动; $1\ 074\text{ cm}^{-1}$ 为 $\text{C}-\text{O}$, $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 为脂肪族和环非对称伸缩振动; $1\ 407\text{ cm}^{-1}$ 为 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动; $1\ 604\text{ cm}^{-1}$ 是芳环杂环, $1\ 550\sim 1\ 610\text{ cm}^{-1}$ 为羧酸盐 $-\text{COO}^-$; $1\ 724\text{ cm}^{-1}$ 为 $\text{N}-\text{H}$ 伸缩振动, 芳环杂环; $3\ 000\sim 3\ 100\text{ cm}^{-1}$ 为苯基 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动。

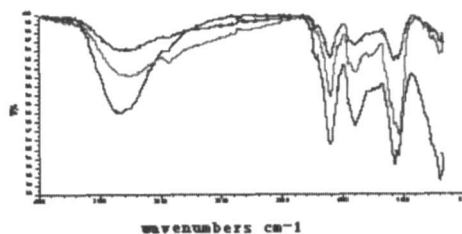


Fig 4 Infrared spectrum of decoction herba ephedrae, ramulus cinnamomi, and herba ephedrae+ ramulus cinnamomi in the same coordinate system

3 结果分析

(1) 麻黄、桂枝光谱中有些成分在麻黄+桂枝光谱中出现。

$1\ 205\text{ cm}^{-1}$ 处, 麻黄、桂枝、麻黄+桂枝光谱中, 均出现吸收峰; $1\ 074\text{ cm}^{-1}$ 处, 桂枝与麻黄+桂枝光谱中, 均出现吸收峰。

(2) 麻黄、桂枝光谱中有些成分并未在麻黄+桂枝光谱中出现。

麻黄光谱中 $1\ 394, 2\ 341, 2\ 368, 2\ 939\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰并未在麻黄+桂枝光谱图中出现。

桂枝光谱中 $765, 1\ 105, 1\ 390, 1\ 448\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰, 并未在麻黄+桂枝光谱图中出现。

(3) 麻黄+桂枝光谱中出现了新的吸收峰。

麻黄+ 桂枝光谱中 757 和 $1\,407\text{ cm}^{-1}$ 处出现新的吸收峰。在麻黄+ 桂枝汤剂中可能生成了麻黄、桂枝单味药物汤剂中所没有的化学成分。可见麻黄+ 桂枝汤剂所包含的药物成分并非是单味麻黄、桂枝汤剂所含药物成分的简单相加。

(4) 麻黄、桂枝、麻黄+ 桂枝红外吸收光谱相似部分的吸收峰位置也有所改变。

①麻黄光谱中 701 cm^{-1} 处的吸收峰, 桂枝光谱中 700 cm^{-1} 处的吸收峰, 麻黄+ 桂枝光谱中 705 cm^{-1} 处的吸收峰。

②麻黄光谱中 $1\,043\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰, 桂枝光谱中 $1\,033\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰, 麻黄+ 桂枝光谱中 $1\,039\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰。

以上两组吸收峰形相似, 但位置有所偏移。此外, 在桂枝光谱中 829 cm^{-1} 处的吸收峰, 在麻黄+ 桂枝光谱中偏移至 825 cm^{-1} 处; 在麻黄光谱中 $1\,718\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰, 在麻黄+ 桂枝光谱中偏移至 $1\,724\text{ cm}^{-1}$ 处。

即便是同一种基团、同种振动形式的跃迁, 在不同化学环境中所受的影响不同, 也会引起吸收峰位置的变化, 说明各基团在麻黄、桂枝、麻黄+ 桂枝汤剂中所处的化学环境不同。

(5) 同一坐标系上的麻黄、桂枝、麻黄+ 桂枝汤剂红外光谱总体分析

总体上看: 在 $500\sim 1\,900\text{ cm}^{-1}$, $2\,800\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 之间, 麻黄、桂枝、麻黄+ 桂枝红外吸收光谱较为相似, 只是吸收程度不同。吸收系数是物质的特性常数, 表明物质对某一特定波长的吸收能力。值得注意的是在上述两个波段之间, 麻黄+ 桂枝汤剂的吸收程度均小于麻黄汤剂, 桂枝吸收程度介于二者之间; 而在 $1\,900\sim 2\,800\text{ cm}^{-1}$ 区间, 麻黄+ 桂枝汤剂的吸收程度大于麻黄汤剂, 桂枝吸收程度均小于这两者。根据中医方剂理论, 麻黄为解表散寒, 宣肺平喘为主药, 配桂枝可增强发汗作用。这或许就是桂枝和麻黄同煎, 桂枝

对麻黄所产生的影响只是促进作用。

4 结 论

本文测试了单味药麻黄、桂枝, 及麻黄+ 桂枝混合汤剂红外光谱。在麻黄+ 桂枝汤剂中保留了麻黄、桂枝单味药物汤剂中的某些成分; 麻黄、桂枝光谱中的某些成分并未在麻黄+ 桂枝光谱中出现; 在麻黄+ 桂枝汤剂中, 有新的成分生成。同时, 因吸收峰位置的变化, 说明各基团在麻黄、桂枝、麻黄+ 桂枝汤剂中所处的化学环境不同。这可能是在煎煮麻黄+ 桂枝汤剂时发生了化学反应, 有新物质生成。麻黄+ 桂枝汤剂所包含的药物成分并非是单味麻黄、桂枝汤剂所含药物成分的简单相加。

复方的物质基础研究应该体现整方的化学研究^[13]。红外光谱反映的是中药混合成分的叠加谱^[14], 可以体现中药整体的化学变化, 有利于从整体上加以认识和综合考虑中药成分之间相互作用、相互影响, 以及有可能产生的新作用。另外, 以各种单体或络合物模拟处方, 使复方大大简化, 质量控制更加简便可行, 并保持复方的药效。这更符合中药复方本身特点^[15]。

方证对应的典型形式是特定方与特定证之间的定性对应关系, “因证论效”是更基本的方面, 包含着更深刻的机制和规律, 具有更高的临床价值和科学价值。因此对方剂进行现代研究的同时要与辨证论治表里统一起来^[16]。如能将方剂红外光谱与方剂辨证论治表里统一起来, 建立红外光谱与特定方、特定证之间的对应关系, 建立方剂的红外光谱学, 以光谱角度, 从实证意义上揭示复方效应及其物质基础, 使中医方剂研究更具明显的现代中医特色。中药复方成分复杂, 同时单味药与单味药之间存在相生相克作用, 许多活性成分尚难确知。本文的研究将进一步深入。

参 考 文 献

- [1] WANG Yi-tao (王一涛). World Science and Technology (世界科学技术), 1999, 1(2): 16.
- [2] CAO Feng, ZHOU Qun, SUN Su-qin (曹峰, 周群, 孙素琴). Modern Instruments (现代仪器), 2002, (4): 19.
- [3] SUN Su-qin, ZHOU Qun, LEUNG H+ wun (孙素琴, 周群, 梁曦云). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2003, 23(6): 1082.
- [4] TANG Jun-ming, XIAN Dong, SUN Su-qin (汤俊明, 鲜栋, 孙素琴). Modern Instruments (现代仪器), 2005, (11): 27.
- [5] LÜ Guang-hua, SUN Su-qin, LEUNG H+ wun, et al (吕光华, 孙素琴, 梁曦云, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2004, 24(3): 311.
- [6] Nation Significance Effort “Modern Studie of Several Key Scientific Task in Chinese Materia Medica” 2007 Year Fund Item Application Guide, The State Natural Science Foundation of China (《中医药学几个关键科学问题的现代研究》重大研究计划 2007 年度基金项目申报指南, 国家自然科学基金委员会).
- [7] CAO Hong-xin (曹洪欣). The Foundation Theory in Traditional Chinese Medicine (中医理论基础). Beijing: Traditional Chinese Medicine Press (北京: 中国中医出版社), 2004. 8.
- [8] Sielsler H W, Ozaki Y, Kawatas, et al. Near-Infrared Spectroscopy: Principles, Instruments, Applications. West Sussex: NIR Publications, 2002.
- [9] Ciurczak E W, Drennen J K. Pharmaceutical and Medical Applications of Near-Infrared Spectroscopy. New York: Arceel Dekker Inc, 2002.
- [10] CHEN Hua-cai, CHEN Xing-dan (陈华才, 陈星旦). Journal of China Jiliang University (中国计量学院学报), 2003, 14(4): 261.
- [11] CHU Xiao-li, YUAN Hong-fu, LU Wan-zhen (褚小立, 袁洪福, 陆婉珍). Analytical Instrumentation (分析仪器), 2006, (2): 1.

- [12] LI Yan, WU Ran-ran, YU Bai-hua, et al(李燕, 吴然然, 于佰华, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(10): 1846.
- [13] CAO Zhi-quan(曹治权). Acta Universitatis Traditionis Medicinalis Sinensis Pharmacologiae Shanghai(上海中医药大学学报), 2000, 14(1): 36.
- [14] JIANG Da-cheng, WANG Yong-sheng, WENG Li-li, et al(姜大成, 王永生, 翁丽丽, 等). Spectral Identification of Traditional Chinese Medicine Commonly Used(常用中药光谱鉴定). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2004.
- [15] LIANG Guo-gang(梁国刚). China Journal of Chinese Materia Medica(中国中药杂志), 1999, 24(2): 67.
- [16] ZHU Shi-na(祝世纳). China Journal of Basic Medicine in Traditional Chinese Medicine(中国中医基础医学杂志), 2000, 6(11): 13.

Infrared Spectrum Analysis of Admixture Decoction of Herba Ephedrae with Ramulus Cinnamomi

LIN Wen-shuo^{1,2}, GUO Shao-zhong², HUANG Hao³, CHEN Rong^{1*}, FENG Shang-yuan¹, LI Yong-zeng¹, CHEN Wei-wei¹

1. Key Laboratory of Optoelectronic Science and Technology for Medicine, Ministry of Education, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China

2. Department of Mathematics and Physics, Fujian University of Technology, Fuzhou 350108, China

3. Department of Public Management, Fujian University of Traditional Chinese Medicine, Fuzhou 350108, China

Abstract The infrared spectra of decoction of herba ephedra and ramulus cinnamomi and the mixed decoction of herba ephedra + ramulus cinnamomi were tested. The change in the mixed decoction was discussed to study the relationship between herba ephedra and ramulus cinnamomi after decoction. The results showed that some components of herba ephedra and ramulus cinnamomi were retained in the mixed decoction of herba ephedra + ramulus cinnamomi, such as 1 205 and 1 074 cm^{-1} , but some components that never appeared in the two component spectra increased, such as 1 394 and 678 cm^{-1} . New absorption peaks were generated in the mixed decoction of herba ephedra + ramulus cinnamomi, such as 757 and 407 cm^{-1} . It can be showed that there are differences in the chemistry environment of the various chemical groups in the three decoctions introduced above, and with the variation in absorption peak position, possibly some new chemical compositions were created. Medical ingredients in the decoction are not simply the addition of herba ephedra and ramulus cinnamomi. based on the studies of infrared spectrum of the mixed decoction of herba ephedra + ramulus cinnamomi, and the new notion of prescription spectroscopy was proposed.

Keywords Recipe's spectroscopy; Infrared spectroscopy; Herba ephedra; Ramulus cinnamomi; Prescription of chinese material medica; Compound compatibility

(Received Mar. 26, 2008; accepted Jun. 28, 2008)

* Corresponding author