

麻黄与杏仁混合汤剂红外光谱分析

林文硕^{1,2}, 陈荣^{1*}, 郭绍忠², 林居强¹, 冯尚源¹, 李永增¹, 黄祖芳¹, 蔡育惠¹

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

2 福建工程学院数理系, 福建 福州 350108

摘要 测试了单味药麻黄、杏仁及麻黄+杏仁混合汤剂的红外光谱。经分析: 在麻黄+杏仁汤剂中保留了麻黄、杏仁单味药物汤剂中的某些吸收峰, 见麻黄+杏仁光谱 1 402 和 1 076 cm^{-1} 处等; 麻黄、杏仁光谱中的某些吸收峰并未在麻黄+杏仁光谱中出现, 见麻黄+杏仁光谱 1 394 和 682 cm^{-1} 处等; 在麻黄+杏仁汤剂光谱中, 出现了新的吸收峰, 见麻黄+杏仁光谱 688 和 1 187 cm^{-1} 处等。同时, 因吸收峰位置的改变, 说明各基团在麻黄、杏仁、麻黄+杏仁汤剂中所处的化学环境不同, 汤剂中生物物质的结构发生了变化, 或麻黄+杏仁汤剂中可能新生成了麻黄、杏仁单味药物汤剂中所没有的化学成分。麻黄+杏仁汤剂所包含的药物成分并非是单味麻黄、杏仁汤剂所含药物成分的简单相加。

关键词 方剂光谱学; 红外光谱; 麻黄; 杏仁; 汤剂

中图分类号: R284. 1; R289. 5 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2008)12.2835-04

引言

中医药已越来越受到世界卫生组织和各国专家的重视。世界卫生组织评价“中医药是世界传统医药的榜样”, 并向各国推荐。中药复方充分体现了中医辨证论治的经验, 是中药用药的主要形式和临床防病治病的有效工具。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。不少学者曾从生物化学、药理角度出发, 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^[1-4]。利用现代科学方法和先进的技术手段研究分析中药复方治疗作用的物质基础, 仍是中医药领域的研究重点与难点, 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^[5]。

麻黄汤源于《伤寒论》, 药味不多, 配伍精当, 是历代中医学界倍为推崇的著名方剂。麻黄解表散寒, 宣肺平喘; 杏仁利肺下气, 止咳定喘。在感冒风寒表实证中, 杏仁常与麻黄配伍, 助麻黄平喘^[6]。麻黄与杏仁共煎后, 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^[7-11]。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, 探讨麻黄与杏仁配伍后的光谱变化, 研究麻黄

与杏仁共煎后的相互作用。

1 实验器材与方法

1.1 实验目的

采用红外光谱技术测试分析麻黄与杏仁配伍后的光谱变化, 从而研究麻黄与杏仁共煎后的相互作用, 以及生物物质的变化。

1.2 实验仪器

Avatar360 FTIR 光谱仪; Galanz 电磁炉; 干燥箱。

1.3 中药材

麻黄 54 g; 杏仁 36 g; 甘草 12 g 购自福州华榕门诊部。

1.4 实验方法

1.3.1 样品备置

按麻黄汤全方两倍药量称取麻黄 18 g; 杏仁 12 g; 麻黄 18 g+杏仁 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+杏仁 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。

1.3.2 光谱测试

用 Avatar360 FTIR 光谱仪分别测量麻黄 18 g; 杏仁 12 g; 麻黄 18 g+杏仁 12 g 煎剂溶质的红外光谱。

收稿日期: 2007-09-08, 修订日期: 2007-12-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(60778046), 福建省科技厅项目(2008J0015, 2008J0016; 2005, 847) 资助

作者简介: 林文硕, 女, 1983 年生, 福建工程学院生物医学光学专业硕士研究生 * 通讯联系人 e-mail: chenr@fjnu.edu.cn

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

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; 在 1 170, 1 498, 931 cm^{-1} 处出现吸收谷。

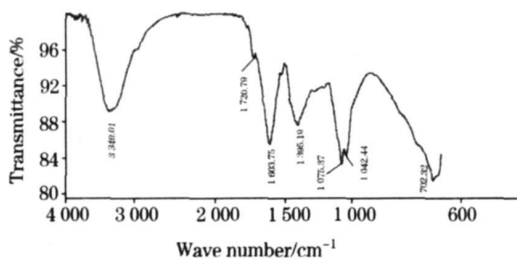


Fig 1 Infrared absorption spectrum of decoction of single herba ephedrae

图 2 为杏仁单味汤剂红外吸收光谱: 在 682, 701, 1 047, 1 114, 1 240, 1 317, 1 351, 1 402, 1 454, 1 552, 1 564, 1 592, 1 650, 1 741, 2 350, 2 854, 2 927 cm^{-1} 处出现吸收峰; 在 694, 1 062, 1 211, 1 330, 1 436, 1 486, 2 345, 2 366, 2 883, 2 998 cm^{-1} 处出现吸收谷。

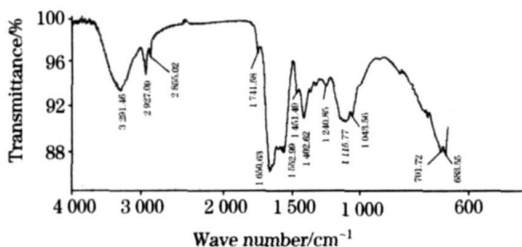


Fig 2 Infrared absorption spectrum of decoction of single semen armeniaca amarum

图 3 为麻黄+杏仁混合汤剂红外吸收光谱: 在 688, 703, 1 041, 1 076, 1 203, 1 402, 1 598, 1 726, 2 348, 2 850, 2 917 cm^{-1} 处出现吸收峰; 在 696, 933, 1 056, 1 187, 1 704, 2 341, 2 362, 2 869, 2 987 cm^{-1} 处出现吸收谷。

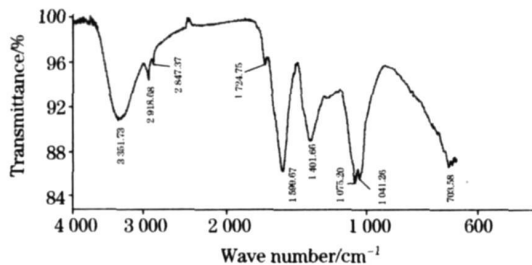


Fig 3 Infrared absorption spectrum of decoction of herba ephedrae+ semen armeniaca amarum

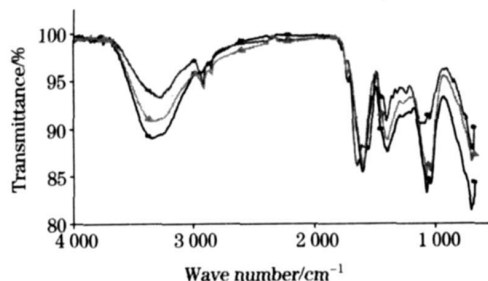


Fig 4 Infrared spectrum of decoction herba ephedrae, semen armeniaca amarum and herba ephedrae+ semen armeniaca amarum in the same coordinate system

3 实验分析

3.1 麻黄、杏仁光谱中有些成分在麻黄+杏仁光谱中出现
1 402 cm^{-1} 处, 杏仁与麻黄+杏仁光谱中, 均出现吸收峰; 1 076 cm^{-1} 处, 麻黄与麻黄+杏仁光谱中, 均出现吸收峰。

3.2 麻黄、杏仁光谱中有些成分并未在麻黄+杏仁光谱中出现

麻黄光谱中 1 394, 1 718, 2 939 cm^{-1} 处的吸收峰; 1 170 cm^{-1} 处的吸收谷, 并未在麻黄+杏仁光谱图中出现。

杏仁光谱中 682, 1 062, 1 114, 1 240, 1 317, 1 351, 1 454, 1 552, 1 564, 1 650, 1 741, 2 927 cm^{-1} 的吸收峰; 1 211, 1 330, 1 436, 1 486, 2 998 cm^{-1} 处的吸收谷, 并未在麻黄+杏仁光谱图中出现。

3.3 麻黄+杏仁光谱中出现了新的吸收峰、吸收谷

麻黄+杏仁光谱中 688, 1 056, 1 726, 2 847, 2 917 cm^{-1} 处出现新的吸收峰; 1 187, 2 869, 2 987 cm^{-1} 出现新的吸收谷。

这些吸收峰、吸收谷未曾在麻黄或杏仁光谱中出现。在麻黄+杏仁汤剂中可能新生成了麻黄、杏仁单味药物汤剂中所没有的化学成分。这可能是在煎煮麻黄+杏仁汤剂时发生了化学反应, 有新物质生成。麻黄+杏仁汤剂所包含的药物成分并非是单味麻黄、杏仁汤剂所含药物成分的简单相加。

3.4 麻黄、杏仁、麻黄+杏仁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, 杏仁光谱中 701 cm^{-1} 处的吸收峰, 麻黄+杏仁光谱中 703 cm^{-1} 处的吸收峰。

(2) 麻黄光谱中 1 043 cm^{-1} 处的吸收峰, 杏仁光谱中 1 047 cm^{-1} 处的吸收峰, 麻黄+杏仁光谱中 1 041 cm^{-1} 处的吸收峰。

(3) 麻黄光谱中 1 604 cm^{-1} 处的吸收峰, 杏仁光谱中 1 592 cm^{-1} 处的吸收峰, 麻黄+杏仁光谱中 1 598 cm^{-1} 处的吸收峰。

以上 3 组吸收峰形相似, 但位置有所偏移。此外, 在麻黄光谱中, 1 205 cm^{-1} 处的吸收峰, 在麻黄+杏仁光谱中偏移至 1 203 cm^{-1} 处; 1 708 cm^{-1} 处的吸收谷, 在麻黄+杏仁光谱中偏移至 1 704 cm^{-1} 处; 931 cm^{-1} 处的吸收谷, 在麻黄

+ 杏仁光谱中偏移至 933 cm^{-1} 处。

在杏仁光谱中, $2\ 350\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰, 在麻黄+ 杏仁光谱中偏移至 $2\ 348\text{ cm}^{-1}$ 处; $2\ 854\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰, 在麻黄+ 杏仁光谱中偏移至 $2\ 850\text{ cm}^{-1}$ 处; 694 cm^{-1} 处的吸收谷, 在麻黄+ 杏仁光谱中偏移至 696 cm^{-1} 处; $2\ 345\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收谷, 在麻黄+ 杏仁光谱中偏移至 $2\ 341\text{ cm}^{-1}$ 处; $2\ 366\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收谷, 在麻黄+ 杏仁光谱中偏移至 $2\ 362\text{ cm}^{-1}$ 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, 因而吸收峰位置的改变, 说明各基团在麻黄、杏仁、麻黄+ 杏仁汤剂中所处的化学环境不同。

3.5 同一坐标系上的麻黄、杏仁、麻黄+ 杏仁汤剂红外光谱总体分析

总体上看: 在 $500\sim 1\ 900\text{ cm}^{-1}$ 之间, 麻黄与麻黄+ 杏仁红外吸收光谱较为相似, $2\ 500\sim 4\ 000\text{ cm}^{-1}$ 之间, 杏仁与麻黄+ 杏仁红外吸收光谱较为相似, 只是吸收程度不同。在 $1\ 400\sim 1\ 800\text{ cm}^{-1}$ 区间, 杏仁光谱与麻黄、麻黄+ 杏仁红外吸收光谱不相似。

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 $500\sim 1\ 400\text{ cm}^{-1}$, $3\ 000\sim 4\ 000\text{ cm}^{-1}$ 之间, 麻黄汤剂的吸收程度均小于杏仁汤剂吸收程度, 麻黄+ 杏仁吸收程度介于二者之间; 在 $1\ 800\sim 3\ 000\text{ cm}^{-1}$ 之间, 麻黄汤剂的吸收程度大于麻黄+ 杏仁汤剂吸收程度; 在 $2\ 500\sim 3\ 000\text{ cm}^{-1}$ 之间, 杏仁吸收程度更接近麻黄汤剂的吸收程度; 在 $1\ 800\sim 2\ 500\text{ cm}^{-1}$ 之间, 杏仁吸收程度与麻黄+ 杏仁汤剂吸收程度近似; 而在 $1\ 400\sim 1\ 800\text{ cm}^{-1}$ 区

间, 麻黄汤剂吸收程度与麻黄+ 杏仁汤剂吸收程度近似相同。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, 配杏仁可增强平喘定咳作用。以上 5 点光谱变化, 体现了杏仁和麻黄同煎, 麻黄与杏仁的互相影响。

4 结 论

本文首次测试并研究了单味药麻黄、杏仁以及麻黄+ 杏仁混合汤剂红外光谱。实验及分析表明: 吸收峰位置的改变, 说明各基团在麻黄、杏仁、麻黄+ 杏仁汤剂中所处的化学环境不同, 汤剂中生物物质的结构发生了变化。而新的吸收峰的产生, 可能是在煎煮麻黄+ 杏仁汤剂时发生了化学反应, 有新物质生成。在麻黄+ 杏仁汤剂中保留了麻黄、杏仁单味药物汤剂中的某些成分; 麻黄、杏仁光谱中的某些成分并未在麻黄+ 杏仁光谱中出现; 在麻黄+ 杏仁汤剂中, 有新的成分生成。麻黄+ 杏仁汤剂所包含的药物成分并非是单味麻黄、杏仁汤剂所含药物成分的简单相加。

利用现代科学技术研究分析中药复方治疗作用的物质基础, 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, 建立方剂光谱学, 以光谱角度揭示复方效应及其物质基础, 将开拓中医方剂研究新的篇章。中药复方成分复杂, 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。利用现代科学技术研究分析中药复方意义重大, 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] LOU Yi ceng, WU Zhu, LIU Yar wen, et al(楼一层, 吴 祝, 刘焱文, 等). Journal of Hubei College of Traditional Chinese Medicine(湖北中医学院学报), 2005, 7(4): 24.
- [3] CHEN Jiarr nan, LAI Xiaoping, ZHOU Hua(陈建南, 赖小平, 周 华). World Science and Technology(世界科学技术), 2001, 3(3): 35.
- [4] ZHAO Jiarr rong, LI Xiaomei(赵建荣, 李晓玫). Chinese Traditional and Herbal Drugs(中草药), 2003, 34(11): 963.
- [5] The State Natural Science Fund Committee(国家自然科学基金委员会). Nation Significance Effort "Modern Studie of Several Key Scientific Task in Chinese Materia Medica" 2007 Year Fund Item Application Guide(《中医药学几个关键科学问题的现代研究》重大研究计划 2007 年度基金项目申请指南), 2007.
- [6] 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.
- [7] Sielsler H W, Ozaki Y, Kawata S, et al. Near Infrared Spectroscopy: Principles, Instruments, Applications. West Sussex: NIR Publications, 2002.
- [8] Ciurczak E W, Drennen J K. Pharmaceutical and Medical Applications of Near Infrared Spectroscopy. New York: Arceel Dekker Inc, 2002.
- [9] 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.
- [10] CHU Xiaoli, YUAN Hong fu, LU Warr zhen(褚小立, 袁洪福, 陆婉珍). Analytical Instrumentation(分析仪器), 2006, (2): 1.
- [11] LI Yan, WU Rairran, 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.

Infrared Spectrum Analysis of Admixture Decoction of Herba Ephedrae with Semen Armeniacae Amarum

LIN Wei shuo^{1, 2}, CHEN Rong^{1*}, GUO Sha o zhong², LIN Ji r qiang¹, FENG Shang yuan¹, LI Yong zeng¹, HUANG Zi fang¹, CAI Yi hui¹

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

Abstract The infrared spectra of decoction of herba ephedra and semen armeniacae amarum and the mixed decoction of herba ephedra + semen armeniacae amarum were tested. The change in the the mixed decoction was discussed to study the relationship between herba ephedra and semen armeniacae amarum after decoction. The results showed that some absorption peaks of herba ephedra and semen armeniacae amarum were retained in the mixed decoction of herba ephedra + semen armeniacae amarum, such as 1 402 and 1 076 cm^{-1} , but some absorption peaks that never appear in the two ingredient spectra increased such as 1 394 and 682 cm^{-1} . New absorption peaks were generated in the mixed decoction of herba ephedra + semen armeniacae amarum, such as 688 and 1 187 cm^{-1} . It can be showed that there were differences in the chemistry environment of the various chemical groups in the three decoctions introduced above, with the variation in absorption peak position, and the biochemical structure of the material changed, possibly with some new chemical compositions created. Medical ingredients in the mixed decoction of herba ephedra + semen armeniacae amarum were not simply the addition of herba ephedra and semen armeniacae amarum. based on studies of infrared spectrum of decoction, and the new notion of prescription spectroscopy was proposed.

Keywords Prescription spect roscopy; Infrared spectroscopy; Herbal ephedra; Semen armeniacae amarum; Decoction

(Received Sep. 8, 2007; accepted Dec. 18, 2007)

* Corresponding author