

昆明山海棠与南蛇藤红外宏观指纹图谱研究

梁碧燕^{1,2}, 李书渊², 孙素琴^{1*}

1. 清华大学化学系, 生命有机磷化学及化学生物学教育部重点实验室, 北京 100084
2. 广东药学院中药学院, 广东 广州 510006

摘要 比较了卫矛科的昆明山海棠和南蛇藤粉末和醇提物的红外图谱特征。两种药材的粉末图中都看到草酸钙和淀粉的特征。醇提物图中都有卫矛醇的特征, 但南蛇藤较为明显。两种药材醇提物的二阶导数图有明显差异, 说明某些成分含量不同。南蛇藤根图的草酸钙和卫矛醇的峰形都比茎的强和尖, 说明其根中草酸钙和卫矛醇的含量比茎大。由于红外法既能快速地找出药材差异, 又能准确指认卫矛醇, 所以此法制定的宏观指纹图谱可作为生药鉴定的依据。

关键词 傅里叶红外变换光谱法; 昆明山海棠; 南蛇藤; 中药鉴别

中图分类号: O433.1 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)02-0313-05

引言

昆明山海棠 (THH) 与南蛇藤 (*Celastrus orbiculatus* Thunb) 均为卫矛科植物, 临床上用于治疗类风湿性关节炎、红斑性狼疮、肾炎和麻风等多种疾病, 还可用于男性避孕药及提高机体免疫功能^[1,2]。由于它们有不同的毒性^[1-3], 而且饮片性状相近, 易被混淆, 为保证临床用药安全, 有必要制定指纹图谱的鉴定方法^[4-6]。

同科的昆明山海棠与南蛇藤所含化学成分相似, 液相色谱法定制指纹图谱时, 所用的样品需经多步提取分离预处理, 且易污染色谱柱^[7]; 卫矛科植物中含有大量的卫矛醇, 在紫外无吸收, 采用液相法定量比较卫矛醇含量差异时, 样品需先经衍生化处理^[8]。近年来, 傅里叶变换红外光谱法 (FTIR) 在中药鉴别研究中的应用受到了越来越多的关注^[9-12], 因其重现性好, 成分确认无误, 样品处理简单, 可用于制定昆明山海棠和南蛇藤的红外指纹图谱。

1 实验部分

1.1 样品和标准品

不同产地的昆明山海棠茎 (购自佛山, 广州清平市场, 昆明菊花药材市场, 致信药业)。南蛇藤茎 (采自韶关乳源), 南蛇藤根 (采自韶关桂头)。卫矛醇对照品 (购自德宝生化)。

1.2 仪器设备

Perkin-Elmer 公司的 Spectrum One 傅里叶红外变换光谱仪, 光谱分辨率 4 cm^{-1} , 扫描范围 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$, 每个样品累计扫描 16 次, 得到一维图。另外将同样的样品片放在变温附件上再测定, 经处理得到二维相关图 (2DCOS)。谱图处理使用 Perkin Elmer 公司 Spectrum v3.02 操作软件。

1.3 实验过程

1.3.1 对照品制备

取卫矛醇适量, 与 KBr 混合压片, 按 1.2 节的实验条件扫描得到卫矛醇的一维谱图及二维相关图。

1.3.2 样品制备

样品粉碎过筛, 取其适量 KBr 混合压片, 按 1.2 节的实验条件扫描得到样品粉末谱图。

取样品粉末 30 g, 经乙醇回流提取两次 (2 h, 1 h), 过滤浓缩。取其适量浸膏 KBr 混合压片, 按 1.2 节的实验条件扫描得到醇提物的一维和二维谱图。

2 结果与讨论^[12-14]

2.1 草酸钙、淀粉与样品粉末图比较

如图 1 和图 2 所示, 两种植物的粉末都表现了指纹特征, 草酸钙的三尖峰 (图 1 中的 $1318, 781, 516\text{ cm}^{-1}$) 和淀粉的阶梯峰 (图 2 中的 $1155\sim 1035\text{ cm}^{-1}$)。 $1520\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 处, 昆明山海棠茎与南蛇藤茎的自动峰都是依次增高, 呈连绵山脉状, 其中 1457 与 1427 cm^{-1} 是双峰。南蛇藤根的自动峰按一低一高的波浪状排列, 1448 cm^{-1} 是单峰。

收稿日期: 2007-08-08, 修订日期: 2007-11-16

基金项目: 科技部“十五”重大科技攻关“重大技术标准研究”专项 (2002BA906A29-4) 资助

作者简介: 梁碧燕, 女, 1982 年生, 广东药学院 2005 级硕士研究生 *通讯联系人 e-mail: sunsq@chem.tsinghua.edu.cn

从图 1 中各样品草酸钙的峰高,可以看出南蛇藤根的草酸钙含量明显大于茎。

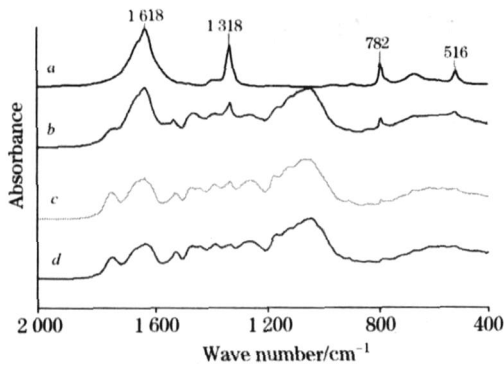


Fig 1 FTIR spectra of calcium oxalate and sample

a: Calcium oxalate; b: *Celastrus orbiculatus* root;
c: *Celastrus orbiculatus* stem; d: THH stem

2.2 样品粉末二阶导数图比较

选择 $1800 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$ 波段作二阶导数,分辨率增大(见图 3),可看到草酸钙的吸收(1618 和 1316 cm^{-1}),以及南

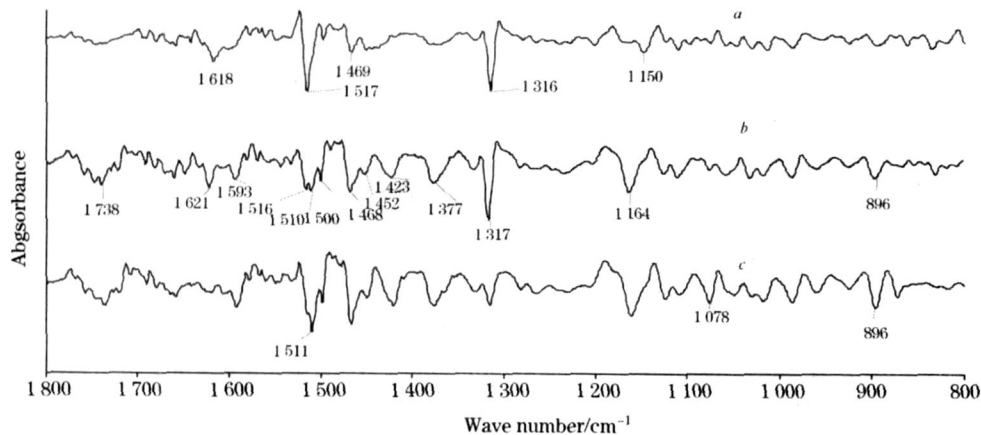


Fig 3 Second derivative spectra of sample powder

a: *Celastrus orbiculatus* root; b: *Celastrus orbiculatus* stem; c: THH stem

2.3 卫矛醇与样品醇提物的成分指认

从图 4 看出,卫矛醇在 $1462 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ 范围内有很多特征吸收,其中 $1114 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ 的峰不易被样品中的其他成分干扰,所以可作为中药鉴定时指认卫矛醇的重要区域,由于南蛇藤根在 $930 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ 的峰最明显,其次是南蛇藤茎,并可从 $926, 862, 503 \text{ cm}^{-1}$ 的高度推测卫矛醇含的量,高至低顺序为南蛇藤根、南蛇藤茎、昆明山海棠茎。南蛇藤茎和根的共同点是, 1208 cm^{-1} 处的吸收比 1238 cm^{-1} 处的吸收强而 $1455, 1378$ 和 1356 cm^{-1} 处的吸收也与卫矛醇的峰形对应,说明卫矛醇在南蛇藤中含量较大,特别是根。它们在 707 cm^{-1} 附近都有个区别昆明山海棠的小峰。不同点是,茎在 873 和 818 cm^{-1} 处各有一个小峰。

从醇提物的二阶导数图可以更清楚地看出卫矛醇的特征(图 5)。在 876 cm^{-1} 处南蛇藤和昆明山海棠的茎都比南蛇藤根多了个尖峰。昆明山海棠在 $1284, 1265, 1144, 818$

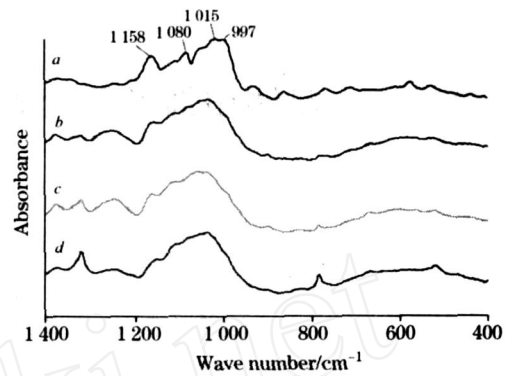


Fig 2 FTIR spectra of starch and sample

a: Starch; b: *Celastrus orbiculatus* root;
c: *Celastrus orbiculatus* stem; d: THH stem

蛇藤根与茎中的区别。茎在 $1738, 1593, 1468, 1423, 1378$ 和 1164 cm^{-1} 处有 6 个比根强的峰,而根只能看到一个比茎尖而强的 1517 cm^{-1} 的单峰。

昆明山海棠茎与南蛇藤茎大致相似,而昆明山海棠在 1078 cm^{-1} 处有 1 个明显的峰,区别于南蛇藤。

cm^{-1} 处的吸收区别于南蛇藤。

2.4 不同产地昆明山海棠醇提物比较

如图 6 所示,不同产地昆明山海棠的共同特点是在 1283 cm^{-1} 处的吸收比 1235 和 1208 cm^{-1} 处的强,并在 820 和 778 cm^{-1} 处有明显吸收。不同点是有个别样品的卫矛醇的特征峰较弱。

结合图 4,在 $1300 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ 范围内,南蛇藤的峰基本等高,而昆明山海棠的峰往下倾斜,说明它们成分相似,但含量比例不同。

2.6 样品醇提物的二阶导数图比较

2.6.1 南蛇藤的根和茎

如图 7 所示,在 1517 cm^{-1} 处都有强尖峰,在 1736 cm^{-1} 处的峰是单峰。南蛇藤茎在 1468 和 1453 cm^{-1} 处的峰都比根的强。

2.6.2 昆明山海棠茎

在 1517 cm^{-1} 处是群峰状的, 在 $818, 779, 1283\text{ cm}^{-1}$

处的峰比南蛇藤的大, 正好与一维图的结果对应, 说明未知成分的差异是这两种植物的最大不同点。

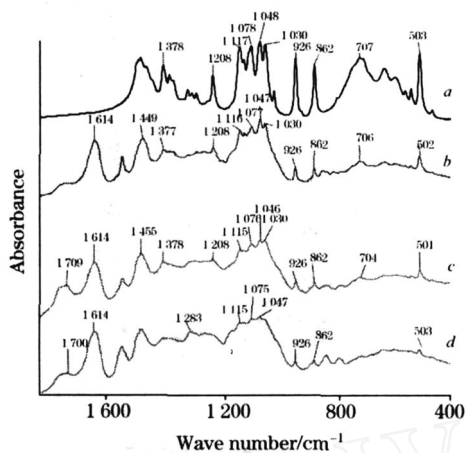


Fig 4 FTIR spectra of five alcohol extracts

a: Dulcitol; b: *Celastrus orbiculatus*-root; c: *Celastrus orbiculatus*-stem; d: THH-stem

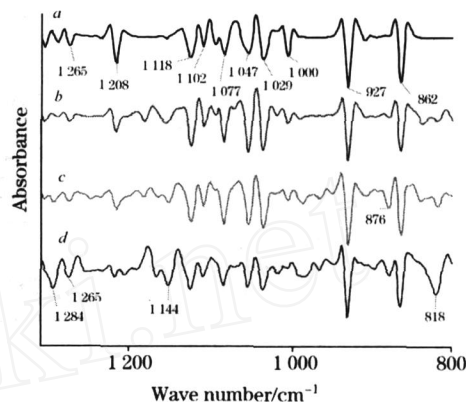


Fig 5 Second derivative spectra of five alcohol extracts

a: Dulcitol; b: *Celastrus orbiculatus* root; c: *Celastrus orbiculatus*-stem; d: THH-stem

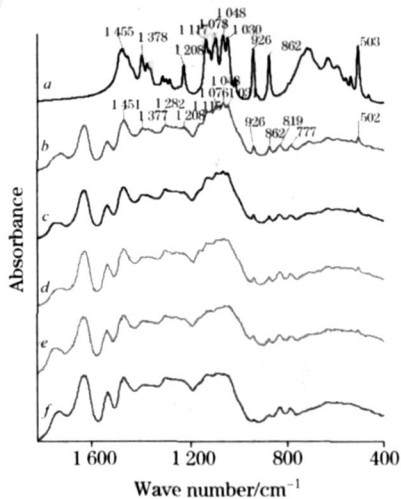


Fig. 6 FTIR spectra and second derivative spectra of alcohol extracts of THH in different regions

a: Dulcitol; b: Zhixin(buy-No. 85); c: Kunming(buy); d: Zhixin(buy-No. 74); e: Guangzhou(buy); f: Foshan(buy)

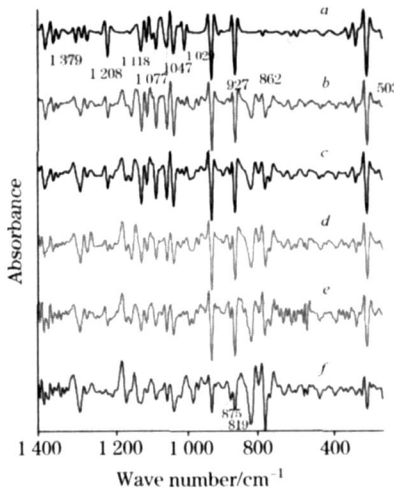


Fig. 6 FTIR spectra and second derivative spectra of alcohol extracts of THH in different regions

a: Dulcitol; b: Zhixin(buy-No. 85); c: Kunming(buy); d: Zhixin(buy-No. 74); e: Guangzhou(buy); f: Foshan(buy)

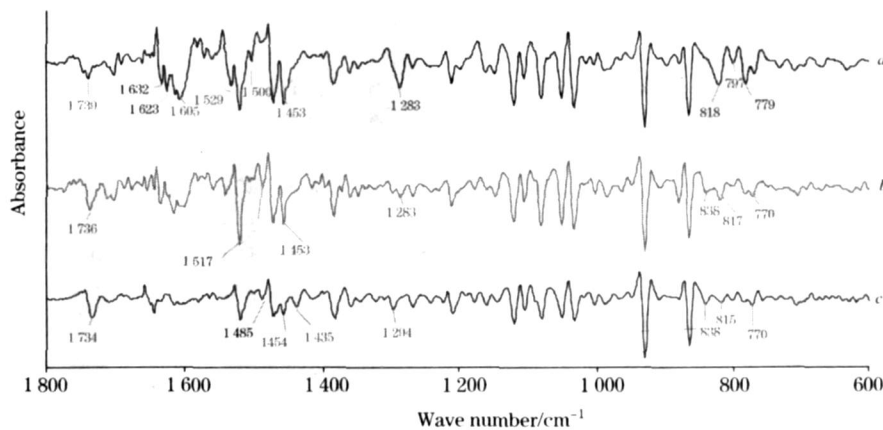


Fig. 7 The difference of second derivative spectra between alcohol extracts

a: THH-stem; b: *Celastrus orbiculatus*-stem; c: *Celastrus orbiculatus*-root

2.7 卫矛醇与样品醇提物的二维相关图比较

二维相关图是用微扰来扩大差异的方法。如图 8 所示,

卫矛醇的二维相关图对角线上可以看到 503 cm^{-1} 处有个很强的峰及 $582, 623, 688\text{ cm}^{-1}$ 的三个强度相当的同步峰, 且

这 3 个峰与旁边的相关峰形成强度均匀的 3×3 矩阵。卫矛醇含量越大, 样品在 503 cm^{-1} 处的吸收越明显, $582, 623, 688 \text{ cm}^{-1}$ 的 3×3 矩阵的峰强越均匀。从图 8 看出, 南蛇藤根的卫矛醇含量最大; 其次是根, 但多了其他成分; 茎较少,

其他成分比根多; 昆明山海棠茎中卫矛醇含量比南蛇藤茎少, 其他成分比南蛇藤茎多。此比较与一维图的结果相对应。

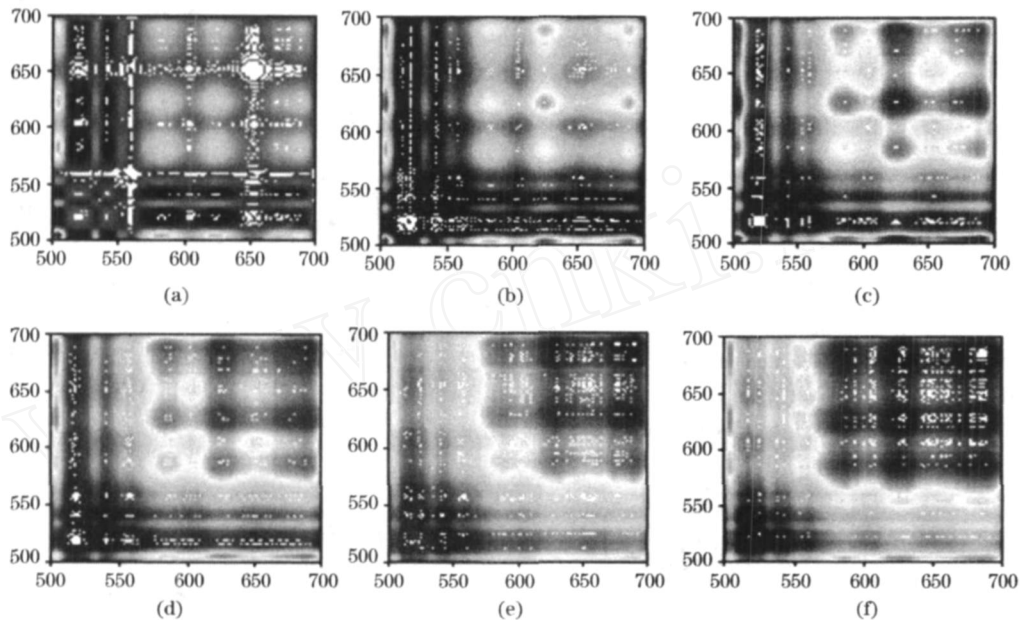


Fig 8 2DCOS of dulcitol and five alcohol extracts

(a) : dulcitol; (b) : *Celastrus orbiculatus*-root₁; (c) : *Celastrus orbiculatus*-root₂;
(d) : *Celastrus orbiculatus*-stem; (e) : THH-stem₁; (f) : THH-stem₂

3 讨论

(1) 从粉末红外图可以看出昆明山海棠和南蛇藤中都含有淀粉和草酸钙, 通过比较草酸钙的含量, 能分辨出根和茎, 与显微结果相应, 且简便快捷。

(2) 在两种植物醇提取物图中, 都可清楚看到卫矛醇的吸

收特征, 并可比较出含量高低顺序, 南蛇藤根 > 南蛇藤茎 > 昆明山海棠茎。此法比色谱法更快速准确地指出卫矛醇, 并大致比较出含量多少, 是定性鉴别卫矛醇的新方法。

(3) 两种植物醇提取物在 $1450 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ 范围吸收情况有很规律的变化。 $1300 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ 南蛇藤的峰基本等高, 而不同产地昆明山海棠的峰都往下倾斜。故此法可通过醇提取物中卫矛醇及未知成分的宏观指纹制定指纹图谱。

参 考 文 献

- [1] WANG Yue, LONG Chang-feng (王 钺, 隆长锋). Medical Recapitulation (医学综述), 2006, 12(11) : 691.
- [2] YANG Meng-meng, DONG Li (杨蒙蒙, 佟 丽). Traditional Chinese New Drug Research & Clinical Pharmacology (中药新药与临床药理), 2004, 15(3) : 222.
- [3] YAN Ke-li, LU Ping, FANG Cui-fen, et al (阎克里, 路 平, 方翠芬, 等). Northwest Pharmaceutical Journal (西北药学杂志), 2003, 18(4) : 187.
- [4] SUN Su-qin, ZHOU Qun, YU Jian-yuan, et al (孙素琴, 周 群, 郁鉴源, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2000, 20(2) : 199.
- [5] YAO Mei-cun, YUAN Yue-mei, AI Lu, et al (姚美村, 袁月梅, 艾 路, 等). Journal of Chinese Medicinal Materials (中药材), 2002, 25(9) : 674.
- [6] ZHENG Ying, LIU Han-qing, JIA Xian-hui (郑 颖, 刘汉清, 贾献慧). Journal of Chinese Medicinal Materials (中药材), 2001, 24(10) : 51.
- [7] XIA Yan, WANG Wen-yan, ZHANG Yan-wen, et al (夏 焱, 王文燕, 张彦文, 等). Chinese Traditional and Herbal Drugs (中草药), 2005, 36(8) : 1154.
- [8] SHEN Jia, LI Song-hua, et al (沈 嘉, 李颂华, 等). Chinese Traditional and Herbal Drugs (中草药), 1997, 28(12) : 718.
- [9] LIU Shu-hua, ZHANG Xue-gong, ZHOU Qun, et al (刘沐华, 张学工, 周 群, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2006, 26(4) : 629.

- [10] HUANG Hao, SUN Su-qin, XU Jin-wen, et al(黄 昊, 孙素琴, 许锦文, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(2): 253.
- [11] LIU Yang-qing, ZHANG Xiao-wei, WANG Shuang, et al(刘养清, 张晓薇, 王 爽, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(2): 275.
- [12] ZHAO Hua-rong, WEN Shu-min, WANG Xiao-yan, et al(赵花荣, 温树敏, 王晓燕, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(5): 705.
- [13] LIU Yan, LIU Shun-hang, WANG Jun-quan, et al(刘 岩, 刘顺航, 王俊全, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(6): 1093.
- [14] WU Jing, SUN Su-qin, ZHOU Qun, et al(吴 婧, 孙素琴, 周 群, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(8): 1535.

Study of *Tripterygium hypoglaucum* Hutch and *Celastrus orbiculatus* Thunb by FTIR Spectrum

LIANG Bi-yan^{1,2}, LI Shu-yuan², SUN Su-qin^{1*}

1. Key Laboratory of Bioorganic Phosphorous Chemistry and Chemical Biology (Ministry of Education), Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China
2. College of Traditional Chinese Drug, Guangdong Pharmaceutical University, Guangzhou 510006, China

Abstract The FTIR spectra of *Tripterygium hypoglaucum* Hutch (THH) and *Celastrus orbiculatus* Thunb were studied. The result shows that the two herbs have different ratio of main substance calcium oxalate and dulcitol, so their absorption frequency and form are different as well. In addition, there is an obvious difference between *Celastrus orbiculatus* stem and root, and both the peak forms of calcium oxalate and dulcitol in the FTIR spectra of roots are sharper and stronger than those of stems. Therefore FTIR can be a fast and reliable method to identify THH and *Celastrus orbiculatus*.

Keywords FTIR; *Tripterygium hypoglaucum* Hutch; *Celastrus orbiculatus* Thunb; Chinese medicine identification

(Received Aug. 8, 2007; accepted Nov. 16, 2007)

* Corresponding author