

蒙药草乌炮制前后二维红外相关光谱的分析研究

王朝鲁¹, 温建民^{1*}, 程 程¹, 蒋科卫¹, 孙素琴², 图 雅²

1. 望京医院骨与关节二科, 北京 100102
2. 清华大学化学系, 北京 100084

摘 要 采用二维相关红外技术, 并借助于变温过程所跟踪的动态光谱对蒙药生草乌进行了分析研究。蒙药生草乌和制草乌的一维谱图较相似, 导数光谱进一步分析, 1 745, 1 468, 1 337 cm^{-1} 处吸收峰在经过酸奶炮制之后向低波数位移, 1 657 cm^{-1} 处吸收峰在经过炮制之后向高波数位移, 而二维红外相关谱则差别较大, 在 1 300 ~ 800 cm^{-1} 波数范围内, 生品的二维红外光谱存在 3 个主要的自动峰 (1 650, 1 560, 1 470 cm^{-1}), 其中以 1 560 cm^{-1} 峰最强。自动峰和交叉峰形成明显的 3 × 3 的对称分布, 均为正相关; 制草乌在这一范围内的自动峰主要在 4 个区域, 1 220 与 1 200 cm^{-1} 两个吸收峰组成的一个区域, 1 140 和 1 070 cm^{-1} 两个尖锐的峰区, 以及 1 000 ~ 900 cm^{-1} 区域内宽大重叠的峰, 各自动峰均为正相关。凭借二维红外相关谱上的自动峰和交叉峰可以较直观地鉴别生草乌和制草乌, 而且还可以揭示两者相应各官能团的变化规律。该方法快速、准确, 可为鉴别药材加工后结构的变化规律提供一种新的方法和手段。

关键词 二维相关红外光谱; 生草乌; 制草乌

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)06-1498-04

引 言

草乌为毛茛科 (*Ranunca lacea*) 植物北乌头 (*Aconitum kusnezoffii* Reichb) 的干燥块根, 多年生草本, 高 70 ~ 150 cm^{-1} , 块根倒圆锥形。其分布于内蒙古、东北、河北和山西等省区, 蒙古、朝鲜、俄罗斯也有。生于阔叶林下、林缘草甸及沟谷草甸。属蒙医和中医临床中使用频率比较多见的一味药。蒙医常用药典方法炮制草乌饮片, 即取草乌加适量酸奶浸泡 2 ~ 3 d 至内无干心, 口尝微有麻舌感时, 取出, 清洗, 晾至六成干备用。我们采用 FTIR 光谱法研究草乌在炮制前后二维红外相关谱图的差异, 揭示药材经处理后结构变化的规律。

1 仪器设备

Perkin-Elmer 公司的 Spectrum GX 型傅里叶变换红外光谱仪, 光谱范围 400 ~ 4 000 cm^{-1} ; DTGS 检测器, 分辨率 4 cm^{-1} , 扫描次数 16 次; OPD 速度为 0.2 $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$, 扫描时实时扣除水和 CO_2 的干扰。红外光谱仪另附有变温附件 Love

control 公司和 Portable controller 可编程温度控制单元 (50-886 型), 控温范围: 室温至 120 。

2 样品来源

草乌和制草乌购自呼和浩特药材公司。将药材样品充分粉碎均匀, 过 200 目筛, 与溴化钾粉末一起研磨压片, 装在变温附件的样品架上测定光谱图, 从 50 逐步升温到 120, 等间隔 10 采样。

3 实验方法

一维红外光谱: 取样品粉末约 3 与 200 mg 溴化钾 (碎晶) 混合研磨均匀压片测得一维红外光谱图^[8-12]。

二阶导数谱: 采用 Spectrum for Windows 软件中的求导功能, 选择 13 点平滑, 获得各样品的红外二阶导数光谱图^[13-15]。

二维相关红外光谱: 将所压制样品装入变温附件, 温度从 50 逐步升高到 120, 程序控制, 每隔 10 采集一次红外光谱图。分别对采集的一系列动态光谱图进行基线校正

收稿日期: 2008-08-10, 修订日期: 2008-11-20

基金项目: 国家自然科学基金地区科学基金项目 (30860391) 资助

作者简介: 王朝鲁, 1967 年生, 望京医院骨与关节二科主任医师

* 通讯联系人 e-mail: wjm5734@263.net

e-mail: chaolu126@126.com

处理。导入二维相关分析软件, 获得各样本的不同波段的二维相关红外光谱图^[16-20]。

4 结果与讨论

4.1 草乌和制草乌的红外光谱比较

如见图 1 所示, 生草乌和制草乌的谱图较相似。生草乌在 $1\ 641$, $1\ 155$, $1\ 079$ 和 $1\ 019\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收峰位置与制草乌 $1\ 635$, $1\ 151$, $1\ 078$ 和 $1\ 022\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收峰最大只相差 6 个波数。在 $1\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 附近生草乌的 $1\ 420\ \text{cm}^{-1}$ 和制草乌的 $1\ 422\ \text{cm}^{-1}$ 相差只有 2 个波数。

通过分辨率更高的导数光谱进一步分析(图 2), $1\ 745$, $1\ 468$, $1\ 337\ \text{cm}^{-1}$ 吸收峰在经过酸奶炮制之后向低波数位移, 而 $1\ 657\ \text{cm}^{-1}$ 吸收峰经过炮制后则向高波数位移。

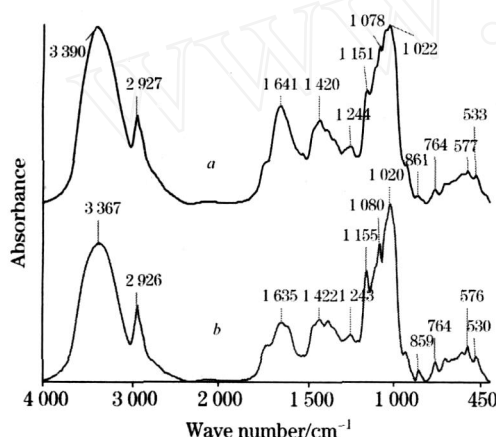


Fig. 1 FTIR spectra of *A kusnezoffii* a and processed *A kusnezoffii* b

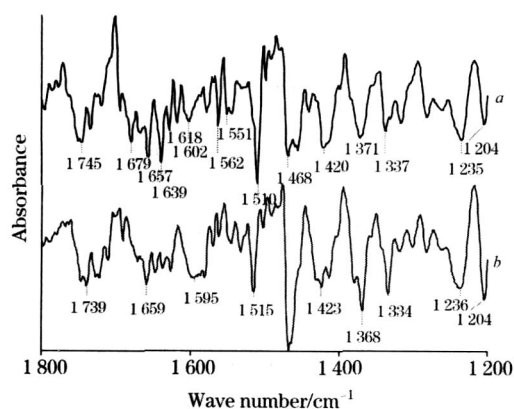


Fig. 2 Second derivative spectra of *A kusnezoffii* a and processed *A kusnezoffii* b

4.2 生草乌和制草乌变温过程的二维红外相关分析

光谱数据相关计算采用清华大学自行设计的二维红外相关软件。

生草乌在 $800 \sim 1\ 300\ \text{cm}^{-1}$ 区域的二维红外相关谱(见图 3)。上边为生草乌的同步二维平面相关图, 下边为同步立

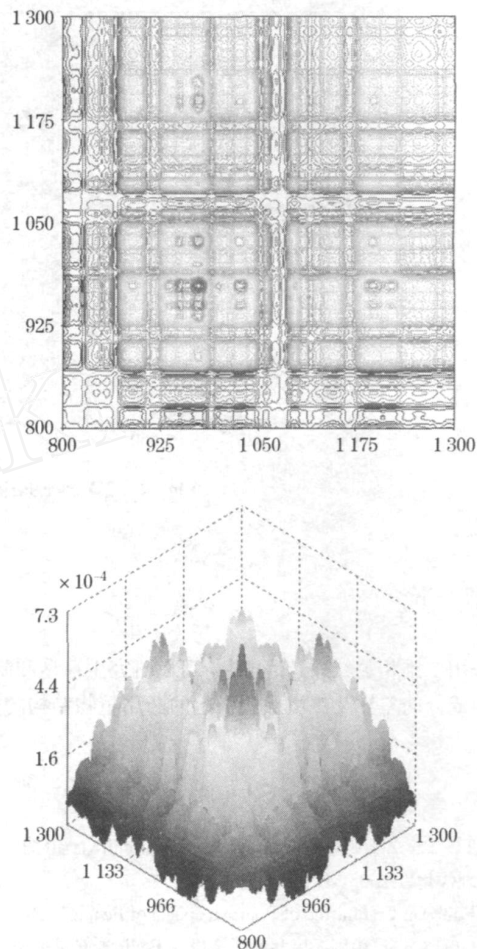


Fig. 3 2D correlation spectra of *A kusnezoffii*

体相关图, 图 3 中深色相关强度等高线为正相关峰, 浅色的相关强度等高线为负相关峰。同步相关峰代表以氧化时间为变量的红外光谱中的基团振动峰取向结构一致的行为, 异步相关峰代表以氧化时间为变量的红外光谱中的基团振动峰取向结构变化的独立行为。同步相关图中, 主对角线上自相关峰的出现表明所对应的振动峰随着氧化的进程而变化, 对角线两侧交叉峰的出现表明其对应在一 V_1 和 V_2 轴上的一对基团振动峰的强度变化在氧化过程中是彼此相关的。异步相关图中, 对角线两侧交叉峰的出现表明其所对应的两个红外光谱中的基团振动峰的变化各自孤立地以不同的速率变化, 它可辅助提供微观结构变化先后的信息。

基于以上的互相关原理, 具体分析所示的二维相关谱。可以看出很多在一维谱中的重叠峰变得可以清晰的分辨出来。生品的二维红外光谱存在三个主要的自动峰 $1\ 650$, $1\ 560$ 和 $1\ 470\ \text{cm}^{-1}$, 其中以 $1\ 560\ \text{cm}^{-1}$ 峰最强。自动峰和交叉峰形成明显的 3×3 的对称分布, 均为正相关。

图 4 表明, 制草乌在这一范围内的自动峰主要在四个区域, $1\ 220$ 与 $1\ 200\ \text{cm}^{-1}$ 两个吸收峰组成一个区域, $1\ 140$ 和 $1\ 070\ \text{cm}^{-1}$ 两个尖锐的峰区, 以及 $1\ 000 \sim 900\ \text{cm}^{-1}$ 区域内宽大重叠的峰, 各自动峰均为正相关。

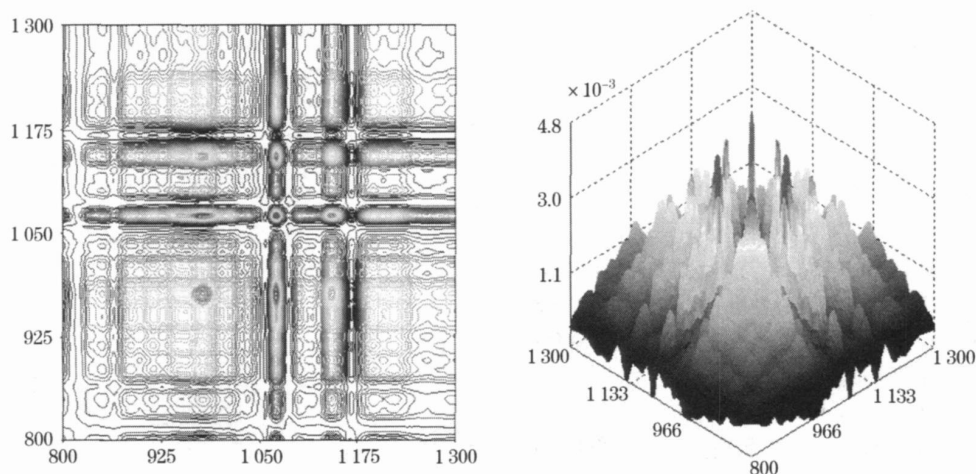


Fig 4 2D correlation spectra of processed *A. kusnezoffii*

5 结 论

采用二维相关红外光谱技术,可以研究生草乌和制草乌的化学成分的差异及热微扰所引起的药用植物结构的变化。

生草乌和制草乌的一维谱图较相似,但凭借导数光谱及高分辨的二维谱图,可以将其鉴别显示其两者相应各官能团有一定的变化。该法快速、准确,为鉴别药用植物的加工和研究其化合物结构的变化规律提供了一种新的参考方法。

参 考 文 献

- [1] TU Ya, ZHANG Gui-jun, WANG Shu-min, et al(图 雅,张贵君,王淑敏,等). Modernization of Traditional Chinese Medicine(中医药现代化), 2008, 10(1): 113.
- [2] Editorial Committee of Pharmacopoeia of People's Republic of China(中华人民共和国药典委员会编). Pharmacopoeia of People's Republic of China(中华人民共和国药典). Beijing: Chemical Industry Press(北京:化学工业出版社), 2005. 163.
- [3] TU Ya, ZHANG Gui-jun, WANG Shu-min, et al(图 雅,张贵君,王淑敏,等). China Journal of Chinese Materia Medica(中国中药杂志), 2008, 33(7): 789.
- [4] TU Ya, ZHANG Gui-jun, LIU Zhi-qiang, et al(图 雅,张贵君,刘志强,等). Journal of Chinese Medicinal Materials(中药材), 2008, 31(2): 204.
- [5] TU Ya, ZHANG Gui-jun, WANG Shu-min, et al(图 雅,张贵君,王淑敏,等). Chinese Traditional Patent Medicine(中成药), 2008, 30(6): 889.
- [6] SUN Su-qin, DU De-guo, LIANG Xi-yun(孙素琴,杜德国,梁曦云). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2001, 29(3): 309.
- [7] SUN Su-qin, LIANG Xi-yun, YANG Xian-rong(孙素琴,梁曦云,杨显荣). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2001, 29(5): 552.
- [8] WANG Zhao, SUN Su-qin, LIANG Xi-yun(王 钊,孙素琴,梁曦云). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2001, 20(3): 311.
- [9] CHEN Jian-bo, ZHOU Qun, SUN Su-qin(陈建波,周 群,孙素琴). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(8): 1493.
- [10] YU Lu, SUN Su-qin, ZHOU Qun, et al(郁 露,孙素琴,周 群,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(12): 2181.
- [11] 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.
- [12] PENG Yong, SUN Su-qin, ZHAO Zhong-zhen, et al(彭 勇,孙素琴,赵中振,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(6): 679.
- [13] ZHAO Bao-wen(赵保文). Capital Medicine(首都医药), 2000, 7(4): 33.
- [14] WANG Yong-gao, ZHU Yuan-long, ZHU Ren-hong(王永高,朱元龙,朱任宏). Acta Pharmaceutica Sinica(药学报), 1980, 15(9): 526.
- [15] CAI Bao-chang(蔡宝昌). China Journal of Traditional Chinese Medicine and Pharmacy(中国医药学报), 1990, 5(3): 31.

- [16] 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), 2005, 25(6): 878.
- [17] SUN Su-qin, WANG Mi-qu, LIANG Xi-yun, et al(孙素琴, 王米渠, 梁曦云, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2001, 21(6): 787.
- [18] SUN Su-qin, LIU Jun, ZHOU Qun(孙素琴, 刘 军, 周 群). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2002, 30(2): 140.
- [19] SUN S Q, HUANG H, XU Y Q. Anal. Sci., 2001, 13(Suppl 1): a451.
- [20] SUN S Q, DU D G, ZHOU Q, et al. Anal. Sci., 2001, 13(Suppl 1): a455.

Study on *Aconitum kusnezoffii* Reichb. and Its Processed Products by 2D-IR Correlation Spectroscopy

WANG Chao-lu¹, WEN Jian-min^{1*}, CHENG Ting¹, JIANG Ke-wei¹, SUN Su-qin², TU Ya²

1. Department II of Bone and Joint, Wangjing Hospital, Beijing 100102, China

2. Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China

Abstract 2D-IR correlation spectroscopy and dynamic spectra tracked during mutative temperature process were used to do the research. The FTIR spectra of *aconitum kusnezoffii* Reichb. and its processed products are similar, the result by second derivative spectrum was analyzed, the absorption peaks at 1 745, 1 468 and 1 337 cm^{-1} shifted to the low wave number, while the absorption peak at 1 657 cm^{-1} shifted to the high wave number after being processed with acidophilus milk. Obvious differences are observed between 2D-IR spectra of them, active peaks of *aconitum kusnezoffii* Reichb. 1 650, 1 560 and 1 470 cm^{-1} were recorded in the region of 1 300-800 cm^{-1} , and the strongest was at 1 560 cm^{-1} . Automatic peaks and cross peaks presented a symmetric distribution of 3 \times 3, and all were positive correlation. Automatic peaks of processed *aconitum kusnezoffii* Reichb. in the region were in four areas, one was 1 220 and 1 200 cm^{-1} , the second was sharp peaks of 1 140 and 1 070 cm^{-1} , the third was wide peaks in the region of 1 000-900 cm^{-1} , and all the automatic peaks were positive correlation. Therefore, *aconitum kusnezoffii* Reichb. and its processed products can be identified intuitively by automatic and cross peaks of 2D-IR spectra, and the change laws of functional groups of them can be revealed. The method is rapid and exact, and can provide the means to analyze the structures' change laws of *aconitum kusnezoffii* Reichb. after being processed.

Keywords 2D-IR correlation spectroscopy; *Aconitum kusnezoffii* Reichb.; Processed *Aconitum kusnezoffii* Reichb.

(Received Aug. 10, 2008; accepted Nov. 20, 2008)

* Corresponding author