

红外光谱在中药定性定量分析中的应用

李 燕, 吴然然, 于佰华, 王俊德

南京理工大学现代光谱研究室, 江苏 南京 210014

摘 要 红外光谱灵敏度高、操作简便、谱带的专属性强, 特别适合于中药材的无损快速鉴别和定量分析, 它正在成为中药质量控制方面的一种有效手段。文章综述了红外光谱在中药定性和定量研究中的应用现状, 对红外光谱在中药材(同一药材不同部位, 不同产地、品种的同种中药材, 易混淆、真伪中药材等)和中成药(中药配方颗粒和注射剂等)的鉴别分析与有效成分含量测定等方面的应用进行了详细评述。随着傅里叶变换红外光谱和计算机技术的不断发展, 它必将在中国中药的现代化和国际化道路上起到关键作用。

主题词 红外光谱; 中药; 定性; 定量

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)10-1846-04

引 言

中药是一个极其复杂的混合物体系, 它们的鉴别和质量控制, 有效成分的确定和定量分析, 一直是中医药领域内的一个难题。红外光谱专属性强, 重现性好, 操作方便, 能够提供极其丰富的分子结构信息^[1, 2], 近年来, 已经成为中药研究中不可缺少的工具^[3-8]。孙素琴^[9]出版的《中药二维相关红外光谱鉴定图集》, 收录了 300 多种中药材、30 种中药配方颗粒和 10 种中药注射剂的红外光谱图, 二级导数谱和二维相关红外光谱图, 提供了中药的三级鉴定法, 为复杂中药的鉴别提供了依据。随着 FTIR 光谱仪的发展和普及, 红外光谱法在中草药及中成药有效成分的含量测定中也具有独特的作用。

1 红外光谱法鉴别中药材

1.1 同种药材、不同药用部位的鉴别研究

当归的归头和归尾具有不同的药用价值, 它们的一维红外谱图较为相似, 难以区分, 但由于氨基酸和挥发油在归头和归尾部分分布不均一, 其二维相关红外光谱存在明显不同, 可以方便的对归头和归尾进行鉴别^[10]。吕光华等^[11]就用该方法成功地鉴别了来自甘肃岷县的两批当归药材的归头和归尾。

黄昊等^[12]对五加科、桔梗科、樟科、豆科和蕨类等科目中的典型药用植物进行了系统研究, 讨论了相同植物不同药

用部位、不同采药时间对其红外谱图的影响。他们认为, 在传统形态比较分类法的基础上, FTIR 可以成为一种快速、可靠、客观、有效的补充方法。

1.2 同一类别不同产地、品种的中药材鉴别研究

同种药材如果来自不同产地, 会由于气候、生长条件等差异导致它们的主要有效成分、含量大小及药用价值的不同^[13-22]。

田进国等^[14-16]对不同产地和品种的当归^[14], 南、北五味子^[15]以及白芍和赤芍^[16]的石油醚、乙醚和水提取物进行了红外光谱测定, 结果显示: 不同产地、品种的同种药材分别具有很好的光谱特征, 可以作为药材品种和产地鉴别的依据。田进国等^[17]也根据四种甘草的乙醚提取物的红外光谱特性, 准确地鉴别了四种甘草。

对于粉末状的贝母, 从形态上很难鉴别, 田进国等^[18]对其进行提取后测定红外谱图, 根据其光谱特征可鉴别不同的贝母药材。并且, 采用二阶导数谱和二维相关红外光谱可以将谱图间的差别放大, 进而准确地对不同产地的贝母类药材进行识别^[19]。

相对于溶剂提取法, 中药材的无损鉴别具有更重要的意义。刘刚等^[20]利用 FTIR 光谱法对野生天麻、家种天麻及天麻伪品进行了快速无损鉴别研究。研究表明, 根据红外光谱的峰形和位置可以鉴别真伪天麻; 根据谱峰位置和吸光度比可以区分野生冬天麻和野生春天麻、野生天麻和家种天麻; 根据谱峰吸光度比则可能区分天麻的不同级别。

孙素琴等^[21]用微钻石 ART 探头 FTIR 光谱法直接测定了四种不同原性状的枸杞子的红外光谱图。结果表明: 不同

收稿日期: 2005-08-10, 修订日期: 2005-11-02

基金项目: 国家自然科学基金(20175008), 中国博士后科学基金(203034386)和南京理工大学青年学者基金(Njust200303)资助

作者简介: 李 燕, 女, 1975 年生, 南京理工大学化工学院副教授

颜色、味道、质地及形状的枸杞子具有各自的红外特征谱, 可以进行鉴别。他们^[22]根据六种燕窝的红外光谱图的吸收峰位置和强度, 对其进行了鉴别, 同时发现, 香港市售燕窝中含有伪品猪皮屑和银耳。

徐永群等^[23]利用红外光谱结合人工神经网络识别了栽培黄芪, 野生黄芪和粘毛黄芪。结合主成分分析法鉴别了道地的山药^[24], 利用聚类分析法对赤芍产地进行了分类鉴别^[25]。Woo 等^[26, 27]运用模式识别方法结合近红外反射光谱, 对来自中国和韩国的黄芪、灵芝和土茯苓进行了鉴别, 发现中国和韩国的同种药材的红外谱图大致相同, 峰位置偏移较大。

1.3 易混淆、真伪中药材的鉴别研究

某些野生天然中药材分布稀少, 药效神奇, 因而价格较昂贵, 为牟取暴利, 市场上出现了很多假冒伪劣产品。利用红外光谱法可以快速无损的鉴别真伪中药材, 为中药材市场的规范化管理提供依据。

王宜祥等^[28]采用 FTIR 光谱法直接鉴别肉豆蔻及其混淆品长形肉豆蔻, 结果显示: 二者的红外光谱吸收差别较大, 该方法可以直接、快速、准确地鉴别真品和伪品肉豆蔻。

全叶延胡索与延胡索的形态非常相似, 田进国等^[29]测定和比较了它们的红外光谱, 由于所含成分不同, 它们的红外光谱有明显而稳定的差异, 该光谱差异可以鉴别这两种药材。

张汉明等^[30]采用压片法对牛黄及其伪品进行红外光谱测定, 结果显示: 红外光谱能有效地将天然牛黄与人工牛黄、猪胆结石和人体胆结石区分开。另外, 由大黄等植物药材掺入少量面粉制成的伪品牛黄, 其红外光谱与天然牛黄相比更有明显的区别。

程存归^[31]采用 FTIR 光谱法的单次反射采样技术, 直接测定了种子类中药材紫苏子及其伪品的红外光谱。结果表明: 由于所含化学成分的不同, 紫苏子及其伪品的种仁和皮层的红外光谱有明显差异, 可作为其真伪鉴别及种类认定的依据。青箱子与伪品鸡冠花子、反枝苋子、苋菜子及大序绿穗苋子的红外光谱差别^[32], 也可作为鉴别的依据。

天麻伪品是国家卫生部和药品监督管理局重点打击的药物之一。余艳等^[33]利用 FTIR 光谱对珍贵中药材天麻及其伪品马铃薯的红外光谱进行了研究, 对比谱图的吸收峰、峰形、强度、位置等, 区分出了真品天麻及伪品天麻。

2 红外光谱在中成药研究中的应用

2.1 在中药配方颗粒中的应用

汤俊明等^[34]借助于红外指纹图谱, 系统地研究了各厂家生产的中药配方颗粒。结果显示: 红外指纹图谱可直观地反映出不同生产厂家之间产品质量的差别, 同一厂家不同批号颗粒剂谱图的可重现性, 不同炮制方法及炮制前后的差异, 以及同一炮制品不同批号的异同。

周群等^[35]研究了中药配方颗粒及其辅料的红外光谱图。发现不同厂家的配方颗粒中所添加的辅料类型及其用量有较大差别; 在辅料含量较低的情况下, 谱图有较明显的指纹

性; 当辅料含量较高时, 采用差谱技术可以提高谱图的指纹性, 达到中药配方颗粒鉴别的目的。

田进国等^[36]测试了 12 种中药配方颗粒的丁酮提取物的红外光谱, 它们独特而稳定的红外指纹图谱可以作为其质量控制和真伪鉴别的根据。

孙素琴等^[37]利用 FTIR 光谱法快速无损鉴别了 36 种灵芝类冲剂和胶囊类产品。结果显示, 灵芝的产地、采用的辅料和添加量不同, 它们的红外特征谱图也不同。

2.2 在其他剂型中的应用

Zhou 等^[38]对中药注射剂进行红外指纹特征鉴定, 分别对不同品种中药注射剂及同一品种不同厂家、批次的“清开灵”注射剂进行比较, 获得了对比图谱。

Zuo 等^[39]利用二维相关红外分析技术对“清开灵”注射剂进行了分析, 表明: “清开灵”在常温空气中变质的主要化学反应可能是黄酮类化合物的氧化, 以及组成化合物的构象甚至结构的变化, 这些变化大多与共轭羰基和杂芳环有关, 这为研究中药变质的机理及质量控制提供了一种强有力的手段。

田进国等^[40]对同仁大活络丹与同仁牛黄清心丸进行了红外光谱测试, 结果显示: 25 批大活络丹与 27 批牛黄清心丸的样品分别具有独特而稳定的红外指纹图谱, 可以作为其质量控制和真伪鉴别的根据。

3 红外光谱法用于中药的定量分析

由于红外光谱对分子结构的敏感性较强, 使它对于异构体和其他具有相似物理和化学性质的化合物, 有可能提供快速和方便的定量方法^[2]。

刘炳玉等^[41]采用 Bio-Rad FTS-65A 型傅里叶红外光谱仪, 扫描得到青蒿素的红外光谱图, 选择 $1\,738\text{ cm}^{-1}$ 处的羰基伸缩振动峰作为定量峰, 成功地对青蒿素的含量进行了测定。

王永山等^[42]对中药酸枣仁和补骨脂中磷脂的含量进行了红外光谱测定, 与比色法测定结果比较, 本法操作简便, 结果稳定。

Ren 等^[43]用近红外光谱结合主成分回归和偏最小二乘, 对美国洋参中的 11 种人参皂甙进行了同时定量分析。Chen 等^[44]也采用同样的方法测定了三七 (*P. notoginseng*) 中 6 种人参皂甙的含量, 结果的精确度与高效液相色谱相近。

王浆酸具有抗放射、升白细胞及抗肿瘤作用。宋占军等^[45]对王浆酸进行了红外光谱测定, 王浆酸的红外光谱在 $1\,653\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰被确定为定量测定峰, 所测王浆酸的含量占标示量的 81%~100%。

4 结 论

综上所述, 红外光谱已经成为中草药和中成药鉴别分析的有效手段, 是中草药化学成分及其结构研究的重要方法, 该方法可以客观地反映药材的内在特征, 避免传统形态比较分类法的主观性和片面性, 其在中药研究方面的应用必将具有广泛的前景。

参 考 文 献

- [1] MEI De-qiang, WANG Jian-hua(梅德强, 王建华). Journal of Chongqing University(重庆大学学报), 2003, 26(11): 56.
- [2] BAI Yan(白 雁). Shandong Journal of Traditional Chinese Medicine(山东中医杂志), 1997, 16(9): 413.
- [3] SUN Su-qin, ZHOU Qun, ZHANG Xuan, et al(孙素琴, 周 群, 张 宣, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2000, 28(2): 211.
- [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] HUANG Hao, LI Jing, QIN Zhu, et al(黄 昊, 李 静, 秦 竹, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2003, 31(7): 828.
- [6] SUN Su-qin, ZHANG Xuan, QIN Zhu, et al(孙素琴, 张 宣, 秦 竹, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1999, 19(4): 542.
- [7] 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.
- [8] SUN Su-qin, LIANG Xi-yun, YANG Xian-rong(孙素琴, 梁曦云, 杨显荣). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(2): 226.
- [9] SUN Su-qin(孙素琴). Atlas of Two-Dimensional Correlation Infrared Spectroscopy for Traditional Chinese Medicine Identification(中药二维相关红外光谱鉴定图集). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2003.
- [10] TIAN Jin-guo, LOU Hong-xiang, REN Jian, et al(田进国, 娄红祥, 任 健, 等). Journal of Shandong Medical University(山东医科大学学报), 1996, 34(2): 155.
- [11] L Ü Guang-hua, SUN Su-qin, LIANG Xi-yun, 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.
- [12] 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.
- [13] WANG Ping, CHEN Ze-qin, XIE Hong-ping, et al(王 平, 陈泽琴, 谢洪平, 等). Journal of China West Normal University(华西师范大学学报), 2004, 25(1): 92.
- [14] TIAN Jin-guo, LOU Hong-xiang, REN Jian, et al(田进国, 娄红祥, 任 健, 等). Journal of Chinese Medicinal Materials(中药材), 1995, 18(9): 451.
- [15] TIAN Jin-guo, LOU Hong-xiang, GAO Yan-hui, et al(田进国, 娄红祥, 高彦慧, 等). Journal of Chinese Medicinal Materials(中药材), 1995, 18(6): 284.
- [16] TIAN Jin-guo, LOU Hong-xiang, REN Jian, et al(田进国, 娄红祥, 任 健, 等). Journal of Chinese Medicinal Materials(中药材), 1995, 18(4): 176.
- [17] TIAN Jin-guo, REN Jian, LOU Hong-xiang, et al(田进国, 任 健, 娄红祥, 等). Journal of Chinese Medicinal Materials(中药材), 1997, 20(4): 175.
- [18] TIAN Jin-guo, REN Jian, LOU Hong-xiang, et al(田进国, 任 健, 娄红祥, 等). Journal of Chinese Medicinal Materials(中药材), 1996, 19(6): 292.
- [19] Hua R, Sun S Q, Zhou Q, et al. J. Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2003, 33: 199.
- [20] LIU Gang, DONG Qin, YU Fan, et al(刘 刚, 董 勤, 俞 帆, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(3): 787.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] XU Yong-qun, SUN Su-qin, ZHOU Qun, et al(徐永群, 孙素琴, 周 群, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(6): 945.
- [24] XU Yong-qun, SUN Su-qin, YUAN Zi-min, et al(徐永群, 孙素琴, 袁子民, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2002, 30(10): 1231.
- [25] XU Yong-qun, HUANG Hao, ZHOU Qun, et al(徐永群, 黄 昊, 周 群, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2003, 31(1): 5.
- [26] Young-Ah Woo, Hyo-Jin Kin, Junghwan Cho. J. Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 1999, 21: 61.
- [27] Young-Ah Woo, Hyo-Jin Kin, Junghwan Cho. Microchem. J., 1999, 63: 61.
- [28] WANG Yi-xiang, CHENG Cun-gui, LI Bing-lan(王宜祥, 程存归, 李冰岚). Journal of Chinese Medicinal Materials(中药材), 2003, 26(1): 14.

- [29] TIAN Jin-guo, CHEN Yong-lin, REN Jian, et al(田进国, 陈永林, 任 健, 等). China Journal of Chinese Materia Medica(中国中药杂志), 1999, 24(6): 327.
- [30] ZHANG Han-ming, LI Song-lin, WANG Yong(张汉明, 李松林, 王 勇). Academic Journal of Second Military Medical University(第二军医大学学报), 1991, 12(4): 336.
- [31] CHENG Cun-gui(程存归). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(2): 282.
- [32] CHENG Cun-gui, L Ü Hong-fei, LI Bing-lan, et al(程存归, 吕洪飞, 李冰岚, 等). Journal of Chinese Medicinal Materials(中药材), 2003, 26(2): 95.
- [33] YU Yan, LIU Gang, DONG Qin(余 艳, 刘 刚, 董 勤). Journal of Yunnan Normal University(云南师范大学学报), 2004, 24(3): 60.
- [34] TANG Jun-ming, SUN Su-qin, YUAN Zi-min, et al(汤俊明, 孙素琴, 袁子民, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(5): 554.
- [35] ZHOU Qun, LI Jing, SUN Su-qin, et al(周 群, 李 静, 孙素琴, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2003, 31(3): 292.
- [36] TIAN Jin-guo, ZHU Wen-rong, REN Jian, et al(田进国, 朱文荣, 任 健, 等). Chinese Traditional Patent Medicine(中成药), 2003, 25(12): 949.
- [37] SUN Su-qin, DU De-guo, LIANG Xi-yun, et al(孙素琴, 杜德国, 梁曦云, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2001, 29(3): 309.
- [38] Zhou Q, Sun S Q, Zuo L. Vibrational Spectroscopy, 2004, 36: 207.
- [39] Zuo L, Sun S Q, Zhou Q, et al. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2003, 30: 1491.
- [40] TIAN Jin-guo, ZHANG Jing, REN Jian, et al(田进国, 张 静, 任 健, 等). China Journal of Chinese Material Medicine(中国中药杂志), 2004, 29(4): 326.
- [41] LIU Bing-yu, TIAN Hui-jun, CUI Jin, et al(刘炳玉, 田惠君, 崔 进, 等). Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis(药物分析杂志), 1994, 14(4): 47.
- [42] WANG Yong-shan, XU Yi-min, QIU Shao-juan(王永山, 许益民, 邱绍娟). Chinese Traditional Patent Medicine(中成药), 1992, 14(11): 34.
- [43] Ren G, Chen F J. Agric. Food Chem., 1999, 47: 2771.
- [44] Chen Y, Sorensen L K. Fresenius 'J. Anal. Chem., 2000, 367: 491.
- [45] SONG Zhan-jun, DENG Zhen-hua(宋占军, 邓振华). Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis(药物分析杂志), 1989, 9(4): 214.

A Review on Applications of Infrared Spectroscopy to the Study of Traditional Chinese Medicine

LI Yan, WU Ran-ran, YU Bai-hua, WANG Jun-de

Laboratory of Advanced Spectroscopy, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210014, China

Abstract Infrared spectroscopy is well suited for the rapid and nondestructive identification and quantification of traditional Chinese medicine (TCM) for its high resolution, easy operation and strong specialization of absorbance bands. It is becoming an efficient methodology in the quality control of TCM. The present paper reviews the applications of infrared spectrometry in the qualitative and quantitative analysis of TCM, especially to the discrimination and effective content determination of traditional Chinese medicinal materials (including different parts of the same medicinal material, TCM from different geographical areas, easily confusing TCM, and true and false TCM) and Chinese patent medicine (such as TCM formula particles, injections, etc.). With the ceaseless rapid development and popularization of FTIR spectrometer and computer science, infrared spectrometry will greatly accelerate the process of TCM modernization and internationalization by all means.

Keywords Infrared spectroscopy; Traditional Chinese medicine; Qualitative analysis; Quantitative analysis

(Received Aug. 10, 2005; accepted Nov. 2, 2005)