

小驳骨红外光谱的初步研究

江秀娟¹ 梁华伦² 陈燕霞³ 陈 康³

(1 广州市海珠区食品药品检验所, 广州, 510250; 2 广东省中医院, 广州, 510515; 3 广州中医药大学, 广州, 510006)

摘要 目的: 建立小驳骨红外光谱, 为其质量控制提供参考。方法: 采用傅里叶红外光谱法对 12 批小驳骨进行检测, 并以其共有模式为标准图谱检测各样品的相似度。结果: 建立了小驳骨红外共有特征图谱, 12 批样品相似度在 0.9739~0.9965 范围内。结论: 该法重复性和稳定性良好, 具有简便、快捷、灵敏的特点, 可以作为小驳骨定性检测方法。

关键词 小驳骨; 红外光谱

Study on the Infrared Spectra of Herba Gendrussae

Jiang Xiujuan¹, Liang hualun², Chen Yanxia³, Chen kang³

(1 Guangzhou City, Haizhu District Institute for Food And Drug Control, Guangdong Guangzhou 510250, China; 2 Guangdong Province Traditional Chinese Medical Hospital, Guangzhou 510515, China; 3 Guangzhou University of Chinese Medicine, Guangzhou 510006, China)

Abstract Objective: To set up the infrared spectrum of herba gendrussae, so as to provide reference for its quality control. **Methods:** The 12 batches of Herba Gendrussae were measured by infrared spectroscopy and the common infrared spectrum fingerprints was set up, then their similarities were calculated by compared the common model. **Results:** The common infrared spectrum fingerprint of Herba Gendrussae was set up, and 12 batches of sample similarity were in the range of 0.9739 to 0.9965. **Conclusion:** This method is with good repeatability and stability, and it is simple, fast, and sensitive, which can be used as a qualitative method for herba gendrussae.

Key Words Herba Gendrussae; Infrared spectroscopy

中图分类号: R931.71 文献标识码: A doi: 10.3969/j.issn.1673-7202.2014.07.031

小驳骨为双子叶植物爵床科小驳骨属植物小驳骨 *Gendarussa vulgaris* Nees. 的干燥地上部分, 全年均可采收, 又称裹篱樵、接骨草、小驳骨(《南宁市药物志》)、驳骨消、小接骨(《广西药用植物名录》)等, 广泛分布于我国广东、广西、海南等省^[1], 具有祛瘀止痛, 续筋接骨等功效, 主要用于跌打损伤、筋伤骨折、风湿骨痛、血瘀经闭、产后腹痛^[2]。小驳骨中主要含有黄酮类、挥发油^[3]、无机元素^[4]以及其他成分^[5]。小驳骨的红外光谱尚未有相关报道, 本研究对小驳骨的红外光谱进行研究, 以期对小驳骨的内在质量控制提供参考。

1 仪器与材料

1.1 仪器 傅立叶变换红外光谱仪(Avatar 330, 美国 NICOLET), DTGS 检测器(氘代硫酸三甘肽溴化钾检测器), HF-2 红外压片模具; 操作系统 OMNIC Ver7.3 软件。压片机(FW-4A 型, 天津天光光学仪器有限公司); 十万分之一电子分析天平(XS225A, 瑞士 Precisa); 电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9053A 型, 上海精密宏); 高速多功能粉碎机(TPSP-200 型, 浙江省永康市红太阳机电有限公司); 玛瑙研钵。

1.2 试药 溴化钾(光谱纯, 上海国药集团化学试剂有限公司, 批号: 20120629)。

1.3 样品 收集小驳骨 12 批, 经广东省药品食品检验所林惠蓉主任中药师鉴定该 12 批皆为爵床科植物小驳骨 *Gendarussa vulgaris* Nees. 的地上部分加工切制的饮片。如下表 1, 均符合《中华人民共和国药典》2010 年版一部小驳骨项下质量要求。

表 1 药材来源

序号	批号	产地	来源
1	120601201	广西	康美药业股份有限公司
2	120003781	广西	康美药业股份有限公司
3	20091017	广西	药店
4	20110915	广东	药店
5	20110913	广西	清平药材市场
6	20121015	广东广州龙洞	自采
7	20080618	广西	药店
8	20111003	广东饶平	自采
9	20121030	广州大学城	自采
10	20120920	广西	清平药材市场
11	20120928	广中医药王山	自采
12	20120919	广西	清平药材市场

2 方法^[6-15]

2.1 样品片的制备 样品分别粉碎(过 9 号筛), 在 105℃干燥至恒重, 备用。光谱纯 KBr 在 105℃干燥至恒重, 备用。取样品粉末约 2 mg, 精密称定, 取光谱

纯 KBr 约 200 mg, 精密称定, 在红外光灯下混合研磨, 均匀放入模具内, 压强为 16 MPa, 维持 30 s, 取出, 得到样品片。

2.2 测定方法 在波数 $4\ 000 \sim 400\ \text{cm}^{-1}$ 范围内进行扫描, 以空白 KBr 片采集背景, 扣除 H_2O 和 CO_2 的干扰, 分辨率为 $4\ \text{cm}^{-1}$, 扫描 32 次, 即得样品片的红外光谱。

2.3 方法学考察

2.3.1 精密度试验 取小驳骨样品 (批号: 120601201), 按“2.1”方法制备样品, 压片, 按“2.2”方法测定, 连续测定 6 次, 所得图谱见图 1。从图中可以看出连续测定 6 次所得到的红外光谱图基本一致。用 Matlab7.0 软件计算相似度, 测得的红外图谱与其所得共有模式图谱的相似度分别为 0.999 6、1.000 0、1.000 0、1.000 0、1.000 0、1.000 0, RSD 为 0.02%。表明仪器精密度良好, 符合指纹图谱的要求。

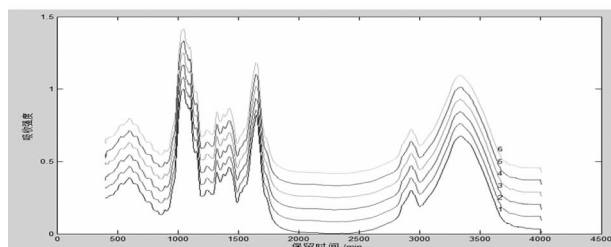


图 1 小驳骨饮片红外光谱图精密度叠加图

2.3.2 重复性试验 取小驳骨样品 (批号: 120601201) 6 份, 按“2.1”方法制备样品, 压片, 按“2.2”方法测定, 所得图谱见图 2。用 Matlab7.0 软件计算红外图谱的相似度, 测得的红外图谱与其所得共有模式图谱的相似度均分别为 0.994、0.987 2、0.991 1、0.992 3、0.999 3、0.982 5, RSD 为 0.67%。表明小驳骨红外光谱测定方法具有良好的重复性。

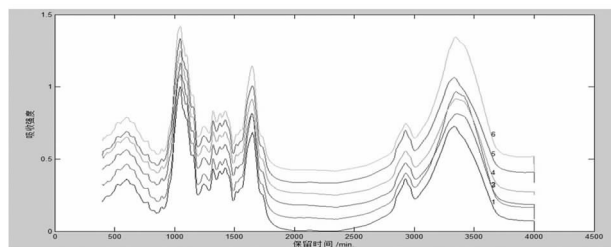


图 2 小驳骨饮片红外光谱图重复性叠加图

2.3.3 稳定性试验 取小驳骨样品 (批号: 120601201), 按“2.1”方法制备样品, 压片, 放入干燥器内保存, 分别放置 0、1、2、3、5、6、8、10、12、24 h 后, 按“2.2”方法测定, 所得图谱见图 3。用 Matlab7.0 软件计算红外图谱的相似度, 测得的红外图谱与其所得共有模式图谱的相似度分别为 0.997 8、0.998 3、0.999 6、0.999 7、0.999 7、0.950 7、0.949 6、0.949 1、0.939 7、0.939 9、0.940 1, RSD 为 2.95%。表明小驳

骨样品片在 24 h 内稳定性良好。

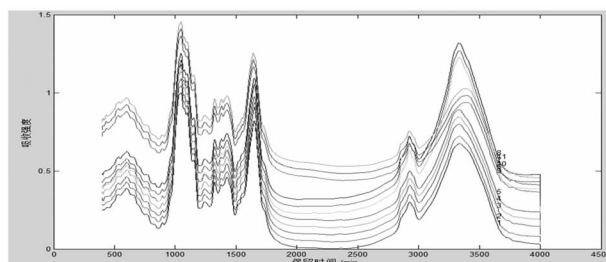


图 3 小驳骨饮片红外光谱图稳定性叠加图

2.4 样品红外光谱的测定 取 12 批小驳骨样品, 分别按“2.1”方法制备样品, 压片, 按“2.2”方法测定, 每个样品测定 3 次, 采集得到的光谱作自动基线校正, 作 13 点平滑以降低噪声干扰, 并纵坐标归一化至 1.0, 将 3 次测得的光谱经加和取平均处理后得到各批小驳骨的红外光谱。

3 结果

3.1 小驳骨饮片红外指纹图谱构建 以波数 (cm^{-1}) 为横坐标, 吸光度为纵坐标, 小驳骨样品红外光谱叠加图见图 4。从图中可以看出, 12 批小驳骨的红外光谱大体一致, 用 Matlab7.0 软件计算其相似度, 12 批小驳骨样品红外光谱与共有模式图谱的相关系数 (中位数) 分别为 0.993 2、0.973 9、0.992 2、0.996 5、0.992 9、0.989 4、0.993 5、0.993 6、0.994 8、0.995 6、0.995 6、0.990 8。小驳骨红外光谱的吸收峰主要集中在波数 $4\ 000 \sim 400\ \text{cm}^{-1}$ 。

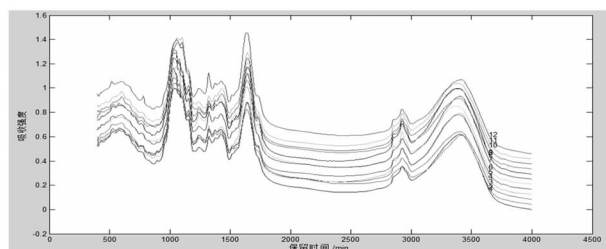


图 4 12 批小驳骨饮片红外光谱图

3.2 各批小驳骨样品的主要吸收峰 由表 2 可知, 12 批小驳骨红外光谱主要峰吸收中存在 10 个共有峰, 分别为 $3\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 、 $2\ 924\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 642\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 426\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 378\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 324\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 242\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 152\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 051\ \text{cm}^{-1}$ 、 $769\ \text{cm}^{-1}$ 。

3.3 共有峰的归属 见图 5。

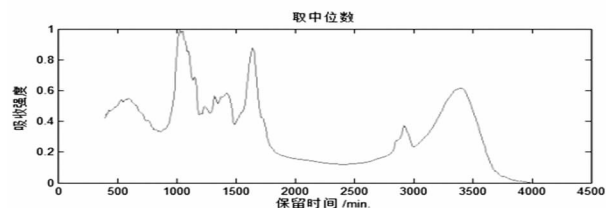


图 5 12 批小驳骨饮片红外光谱生成的共有模式图谱

表 2 小驳骨饮片共有峰的归属

波数	基团归属	
3400	$\nu(\text{O}-\text{H})$	羟基来自于多糖类、苷类、有机酸类、甾体及酚等
2924	亚甲基 $\nu(\text{C}-\text{H})$	烷烃类
1642, 1426	$\nu(\text{C}=\text{C}), \nu(\text{C}=\text{O}), \delta(\text{CH}), \nu(\text{aromatic})$	黄酮类、醛类、芳酮类
1378	甲基 $\delta(\text{CH})$ 或 $\delta(\text{OH})$	烷烃类、烯烃类、酚类
1324	$\nu(\text{C}-\text{O})$ 或 $\delta(\text{OH})$	醇类
1242	$\nu(\text{C}-\text{O})$	羧酸类
1152, 769	$\delta(\text{CH})$	吡啶类
1051	$\nu(\text{C}-\text{O})$ 或 $\nu(\text{C}-\text{N})$	醇类或胺类

注： ν ：伸缩或骨架振动； δ ：弯曲振动； $\nu(\text{aromatic})$ ：芳香环骨架振动

表 3 12 批小驳骨饮片的主要吸收峰

序号	批号	波数(吸收峰强度,吸光度 A)							
样品 1	120601201	3407(1.000)	2925(0.525)	1643(0.857)	1426(0.528)	1379(0.479)	1324(0.474)	1243(0.332)	1152(0.578)
		1100(0.721)	1052(0.754)	896(0.058)	764(0.120)	600(0.310)	537(0.261)		
样品 2	120003781	3404(1.000)	2926(0.456)	1641(0.747)	1516(0.314)	1425(0.474)	1377(0.446)	1323(0.456)	1245(0.346)
		1154(0.538)	1050(0.726)	896(0.071)	767(0.096)	603(0.287)	534(0.245)		
样品 3	20091017	3406(1.000)	2925(0.544)	1643(0.855)	1426(0.526)	1378(0.497)	1324(0.501)	1242(0.371)	1154(0.604)
		1078(0.782)	1047(0.844)	765(0.100)	601.93(0.259)	537(0.232)			
样品 4	20110915	3401(1.000)	2924(0.577)	2855(0.411)	1724(0.395)	1641(0.893)	1428(0.521)	1377(0.482)	1322(0.503)
		1242(0.378)	1152(0.583)	1050(0.812)	766(0.122)	602(0.273)	537(0.234)		
样品 5	20110913	3761(0.085)	3404(1.000)	2925(0.549)	1728(0.355)	1642(0.809)	1550(0.331)	1518(0.301)	1426(0.486)
		1375(0.464)	1325(0.470)	1242(0.374)	1154(0.618)	1079(0.812)	1049(0.871)	1027(0.895)	765(0.110)
样品 6	20121015	603(0.240)	578(0.24)	535(0.214)					
		3762(0.060)	3395(1.000)	2924(0.643)	2852(0.432)	1732(0.480)	1644(0.983)	1548(0.544)	1428(0.664)
样品 7	20080618	1378(0.603)	1326(0.553)	1241(0.424)	1152(0.558)	1101(0.713)	1052(0.797)	764(0.078)	604(0.224)
		537(0.205)							
样品 8	20111003	3409(1.000)	2925(0.499)	1643(0.884)	1425(0.503)	1377(0.458)	1326(0.499)	1242(0.323)	1154(0.579)
		1050(0.817)	1034(0.823)	764(0.117)	603(0.276)	536(0.235)			
样品 9	20121030	3391(1.000)	2924(0.592)	2855(0.414)	1729(0.453)	1643(0.876)	1550(0.420)	1424(0.537)	1380(0.487)
		1327(0.47)	1242(0.379)	1155(0.577)	1077(0.758)	1048(0.810)	897(0.061)	765(0.117)	609(0.260)
样品 10	20120920	535(0.233)							
		3761(0.119)	3402(1.000)	2925(0.654)	2855(0.468)	1730(0.413)	1641(0.796)	1549(0.370)	1518(0.331)
样品 11	20120928	1429(0.512)	1376(0.498)	1326(0.478)	1242(0.395)	1155(0.611)	1078(0.788)	1048(0.832)	1024(0.836)
		767(0.103)	598(0.233)	578(0.244)	535(0.214)				
样品 12	20120919	3398(1.000)	2925(0.581)	2856(0.405)	1643(0.940)	1428(0.567)	1378(0.481)	1324(0.465)	1240(0.369)
		1151(0.680)	1100(0.890)	1074(0.878)	1052(0.877)	770(0.100)	600(0.292)	538(0.216)	
样品 12	20120919	3404(1.000)	2924(0.579)	2855(0.397)	1641(0.928)	1426(0.583)	1378(0.491)	1325(0.489)	1242(0.325)
		1153(0.549)	1050(0.775)	770(0.116)	603(0.261)	537(0.222)			
样品 12	20120919	3408(1.000)	2924(0.536)	2855(0.374)	1640(0.974)	1517(0.379)	1425(0.513)	1376(0.479)	1323(0.556)
		1242(0.379)	1145(0.539)	1101(0.726)	1050(0.764)	770(0.146)	598(0.263)	536(0.221)	520(0.235)

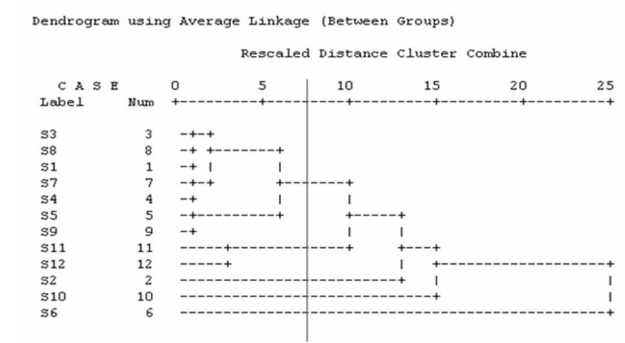


图 6 12 批小驳骨饮片的聚类分析图

3.4 聚类分析 应用 SPSS 17.0 数据统计分析软件,对 12 批小驳骨红外光谱进行聚类分析,选用组间对比法进行聚类分析,利用欧式距离作为样品的测度,聚类分析结果图 6 所示。从结果可以看出,以红色直线为距离,12 个样品可以分成 5 类,3、8、1、7、4、5、9 号样品为一类;11、12 号样品为一类;2 号样品为一类;10 号样品为一类;6 号样品为一类。

4 讨论

1) 由于红外光谱法的取样量少,药材与溴化钾混

合比例大(1:100),为保证取样的代表性及与溴化钾混合的均匀性,注意将药材粉末与溴化钾在玛瑙研钵充分研磨混合均匀。并且每个样品测定3次,然后将各次测得的光谱图曲线加和取平均作为该样品数据曲线。

2)12批小驳骨的红外光谱图大体一致,用Matlab7.0软件计算其相似度,12批小驳骨样品红外光谱图与共有模式图谱的相关系数(中位数)均大于0.97,说明了各批次与共有模式图谱之间的相关性很高,从而表明共有模式图谱可以作为小驳骨红外光谱鉴别特征之一。

3)小驳骨其所含化学成分及其组分由于受到各种因素(地域环境、土壤、气候、采摘等)的影响会在一些微量组分上存在一定差异。将12批小驳骨样品红外光谱数据应用SPSS 17.0数据统计分析软件做聚类分析,将小驳骨分为5大类,3、8、1、7、4、5、9号样品为一类;11、12号样品为一类;2号样品为一类;10号样品为一类;6号样品为一类。

4)小驳骨有非常相似的化学成分组成,虽然其所含化学成分及组分相关报道较为少见,但从10个共有峰的归属推断,小驳骨所含主要成分可能为黄酮类、有机酸类等。

参考文献

- [1]国家中医药管理局中华本草编委会.中华本草(第七册)[M].上海:上海科学技术出版社,1999,459-460.

(上接第936页)

作简便、可行,且专属性强、精密度及准确度高,重复性好,分析时间短,可作为尿苷和腺苷定量分析的一种手段,为尿苷和腺苷的测定提供了参考和依据。

参考文献

- [1]李鹏,魏晓霞,许建华.灵芝提取物抗肿瘤作用的实验研究[J].中国现代应用药学,2011,28(9):789-792.
- [2]付翔,陈薇,段小群.雪灵芝提取物清除羟自由基和抑制脂质过氧化作用[J].Chinese Journal of Information on TCM Jul,2010,17(7):237-238.
- [3]卢端萍,蒋婷婷,陈硕.高效液相色谱法测定灵芝提取物中尿苷和腺苷含量[J].中国药业,2013,22(14):17-19.
- [4]郑伟达,郑东海,郑伟鸿.卵巢癌中医治疗体会[J].世界中医药,2011,6(4):316-317.
- [5]周子懿,唐宇平,金惠铭.灵芝提取物对神经元缺氧复氧损伤的保护作用及其机制的离体研究[J].中国病理生理杂志,2010,26(11):2229-2234.
- [6]吴军,陈晨,王晶晶.灵芝提取物的雌激素样作用研究[J].中国中医

- [2]国家药典委员会.中华人民共和国药典(一部)[S].北京:化学工业出版社,2010:44.
- [3]苏玲,蔡毅,朱华,等.小驳骨挥发油化学成分GC-MS分析[J].广西中医学院院报,2009,12(2):56.
- [4]刘文案,黄爱东,熊飞.小驳骨丹无机元素的含量测定[J].广东微量元素科学,2002,9(8):57.
- [5]卢胜明.五枫藤、小驳骨和川西茶藨的化学成分研究[M].四川:中国科学院成都生物研究所,2008:13-18.
- [6]汤丽华,刘敦华.基于近红外光谱技术的枸杞产地溯源研究[J].食品科学,2011,32(22):175-178.
- [7]杰尔,沃克曼,洛伊斯·文依.近红外光谱解析实用指南[M].北京:化学工业出版社,2009:13.
- [8]常淑贞,赵二劳,武宇芳.红外光谱法分析复方丹参片品质的研究[J].广东化工,2013,40(21):154-154.
- [9]刘飞,杨春艳,刘刚.油菜籽品种的红外光谱鉴别研究[J].光谱学与光谱分析,2013,33(11):3036-3040.
- [10]张荣香,张玮,张艳伟,等.基于茶叶红外光谱的特征识别方法[J].红外技术,2013,35(5):304-308.
- [11]张锐,尹利辉,金少鸿.红外光谱成像在药品质量控制中的应用[J].中国药事,2013,27(6):635-638.
- [12]刘素丽,陈建波,周群,等.黄芩采收季节的红外光谱三级鉴别与主成分分析[J].光谱学与光谱分析,2012,32(10):2669-2673.
- [13]金立弟,蔡卫家,韩宇.黄连药材的红外鉴别[J].中国中医药现代远程教育,2012,10(5):162-162.
- [14]储德初,周群,郁露,等.红外光谱阵列相关系数法在丹参鉴别中的应用[J].光谱学与光谱分析,2007,27(9):1706-1709.
- [15]袁玉峰,陶站华,田昌海,等.红外光谱结合化学计量学评价不同产地何首乌[J].时珍国医国药,2011,22(8):1835-1837.

(2014-02-11收稿 责任编辑:曹柏)

药科技,2013,20(6):609-610.

- [7]宋细忠,习梅兰.HPLC法同时测定灵芝浸膏片中尿苷和腺苷的含量[J].江西中医学院学报,2011,23(1):62-63.
- [8]孙巍巍,包海鹰.松杉灵芝提取物体外抗氧化活性的研究[J].中国食用菌,2010,29(6):39-41.
- [9]梁新丽,王光发,廖正根.中药提取物的微波真空干燥工艺研究[J].中成药,2010,32(6):946-949.
- [10]任国萍,李铮,傅欣彤.HPLC法同时测定板蓝根药材中尿苷,鸟苷,(R,S)-告依春和腺苷[J].中国新药杂志,2012,21(19):25.
- [11]姜翠翠,高家荣,储昭兴.RP-HPLC法测定地黄及其复方制剂中尿苷和腺苷的含量[J].安徽医药,2013,17(9):1493-1495.
- [12]郑永彪,汪晓娟,韩晓萍.HPLC法同时测定冷冻保鲜冬虫夏草中尿苷和腺苷[J].中成药,2012,34(10):2043-2045.
- [13]吴柳春,蒋秋香,齐兆林.HPLC法测定板蓝根片中尿苷和腺苷的含量[J].中国药品标准,2011,12(4):291-294.
- [14]张元杰,钱正明,陈肖家.HPLC法同时测定补益中药中尿苷,腺嘌呤,鸟苷和腺苷的含量[J].药物分析杂志,2010,30(1):33-36.

(2014-01-23收稿 责任编辑:曹柏)