

•质量分析研究•

白术与麸炒白术配方颗粒的红外光谱研究

涂瑶生^{1,2}, 罗文汇¹, 毕晓黎^{1,2}(1. 广东省中医药工程技术研究院, 广东 广州 510095; 2. 广州中医药大学, 广东 广州 510405)

摘要: **目的** 建立白术与麸炒白术配方颗粒的红外光谱快速鉴别方法, 为中药炮制品配方颗粒的真伪鉴别提供示范性研究。**方法** 采用一维红外光谱及二阶导数光谱法分别对白术与麸炒白术配方颗粒进行红外光谱分析。**结果** 白术和麸炒白术配方颗粒的一维红外光谱基本相似, 后者在 779 cm^{-1} 处出现特征吸收峰; 白术和麸炒白术配方颗粒的二阶导数光谱在 $900\sim 650\text{ cm}^{-1}$ 区域内的谱峰, 其峰位置、强度、形状均存在一定的差异。**结论** 通过比较不同级别的红外光谱, 可以快速、准确地鉴别白术与麸炒白术配方颗粒。

关键词: 白术配方颗粒; 麸炒白术配方颗粒; 红外光谱法

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1003-9783(2013)05-0493-03

doi: 10.3969/j.issn.1003-9783.2013.05.017

Infrared Spectroscopic Study of Compound Rhizoma Atractylodis Macrocephalae Granula and Compound Bran-processed Rhizoma Atractylodis Macrocephalae Granula

TU Yaosheng^{1,2}, LUO Wenhui¹, BI Xiaoli^{1,2}(1. Guangdong Provincial Engineering & Technology Research Institute of Traditional Chinese Medicine, Guangzhou 510095 Guangdong, China; 2. Guangzhou University of Chinese Medicine, Guangzhou 510405 Guangdong, China)

Abstract: **Objective** To establish a rapid Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) method for the identification of Compound Rhizoma Atractylodis Macrocephalae Granula and Compound bran-processed Rhizoma Atractylodis Macrocephalae Granula, and to supply evidence for the identification of processed Chinese herbal particulate formulations. **Methods** One-dimension infrared spectrum and second derivative spectrum were adopted for the identification of Compound Rhizoma Atractylodis Macrocephalae Granula and Compound bran-processed Rhizoma Atractylodis Macrocephalae Granula. **Results** The infrared spectrums of two kinds of formula granula were similar, and Compound bran-processed Rhizoma Atractylodis Macrocephalae Granula had the characteristic absorption peak at 779 cm^{-1} . As for the second derivative spectra, the peak position, intensity and shape of the two kinds of formula granula were different in the range of $900\sim 650\text{ cm}^{-1}$. **Conclusion** The infrared spectroscopy can be used to identify Compound Rhizoma Atractylodis Macrocephalae Granula and Compound bran-processed Rhizoma Atractylodis Macrocephalae Granula rapidly and accurately.

Keywords: Compound Rhizoma Atractylodis Macrocephalae Granula; Compound bran-processed Rhizoma Atractylodis Macrocephalae Granula; Infrared spectroscopy

收稿日期: 2013-05-17

作者简介: 涂瑶生, 男, 研究员, 主要从事中药制剂的研究。Email: tuyaos@21cn.com。通讯作者: 罗文汇, 副主任中药师, 主要从事中药质量评价研究。Email: acid123@126.com。

基金项目: 广东省自然科学基金(S2011010005926); 广东省科学技术厅课题(2011B031700010); 广东省中医药局课题(20111132); 广东省教育部科技部产学研结合项目(2011A091000005)。

白术^[1]为菊科植物白术 *Atractylodes macrocephala* Koidz. 的干燥根茎。冬季下部叶枯黄、上部叶变脆时采挖, 除去泥沙, 烘干或晒干, 再除去须根。主产于浙江、湖北、安徽、湖南等地。白术生用具有健脾益气、燥湿利水、止汗、安胎的功效。用于脾虚食少、腹胀泄泻、痰饮眩悸、水肿、自汗、胎动不安等症。白术历来多炮制入药, 主要有麸炒白术、土炒白术和清炒白术等, 《中国药典》2010 年版仅收载麸炒白术。白术经麸皮炒后可以缓和辛燥之性, 并且增强其健脾燥湿、导滞止泻的作用。目前, 白术的中药配方颗粒主要有白术配方颗粒和麸炒白术配方颗粒。由于中药配方颗粒是一种特殊的中药饮片制品, 已不具备传统饮片的外形, 因此, 如何正确鉴别炮制品中药配方颗粒与生品中药配方颗粒, 是保证用药安全有效的关键。本文采用一维红外光谱结合二阶导数光谱, 研究了白术和麸炒白术配方颗粒的红外光谱特征, 从宏观角度对不同炮制品白术配方颗粒进行直接、快速、有效的鉴别。

1 仪器与材料

Nicolet 6700 傅里叶变换红外光谱仪、DTGS 检测器, 美国 Thermo Fisher 公司; YP-2 压片机, 上海山岳科学仪器有限公司。白术配方颗粒, 批号: 0901033, 0905076, 0907058, 0912081, 1003042, 1012031, 1105046, 1107152, 1205013, 1208092; 麸炒配方颗粒, 批号: 0903058, 0904073, 0906031, 1003051, 1006034, 1008021, 1010109, 1107275, 1203033, 1207018, 均由广东一方制药有限公司提供; 光谱纯 KBr 粉末, 英国 BDH 公司。

2 方法与结果

2.1 仪器参数 光谱范围 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$, 分辨率为 4 cm^{-1} , 信号扫描累加次数 32 次, 自动增益, 自动大气背景扣除。

2.2 测定方法 取样品粉末(过 9 号筛)约 1 mg, 加 KBr 200 mg, 置玛瑙研钵中, 在红外光灯下混合研匀, 均匀加入压片模具内, 用约 35 mPa 压力进行压片, 持续 1~3 min, 取出, 测定。每个样品取样 5 次测定, 求取其平均光谱。

2.3 数据处理 一维光谱以 9 点平滑并经纵坐标归一化处理后进行分析; 二阶导数光谱采用 OMNIC 谱图处理软件获得, 以 13 点平滑。

2.4 精密度试验 将同一供试品连续测定 6 次, 计算谱图间的相似度分别为: 1.0000, 0.9991, 0.9993,

0.9997, 0.9995, 0.9990, $\text{RSD}=0.04 \%$, 表明仪器的精密度良好。

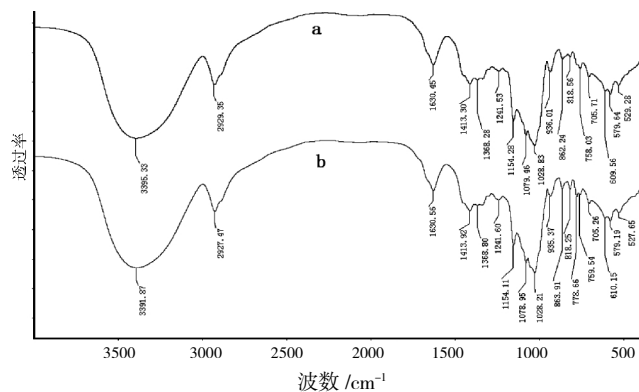
2.5 重复性试验 取同一样品, 平行 6 次压片测定, 计算谱图间的相似度分别为: 1.0000, 0.9954, 0.9973, 0.9833, 0.9854, 0.9787, $\text{RSD}=0.88 \%$, 表明方法重复性良好。

2.6 不同批次白术和麸炒白术配方颗粒红外光谱均一性分析 10 批白术配方颗粒红外光谱图之间的相似度分别为 1.0000, 0.9893, 0.9798, 0.9914, 0.9902, 0.9890, 0.9891, 0.9946, 0.9795, 0.9781, $\text{RSD}=0.71 \%$; 10 批麸炒白术配方颗粒红外光谱图之间的相似度分别为 1.0000, 0.9932, 0.9895, 0.9954, 0.9791, 0.9920, 0.9918, 0.9897, 0.9898, 0.9793, $\text{RSD}=0.66 \%$ 。

2.7 结果分析

2.7.1 白术和麸炒白术配方颗粒的一维红外光谱分析 白术主要含挥发油(苍术酮、苍术醇、白术内酯 A、白术内酯 B)、倍半萜化合物、香豆素类化合物, 另外, 还含有白术多糖、果糖、菊糖、氨基酸等成分^[2-9]。如图 1 所示, 白术和麸炒白术配方颗粒的红外光谱较为相似。从谱图整体上看, 3395, 2929, 1630, 1413, 1368, 1241, 1154, 1079, 1029, 936, 862, 819, 758, 706, 610, 579, 529 cm^{-1} 附近均出现共同吸收峰。其中, 3395 cm^{-1} 附近为白术中缔合羟基 O-H 的特征峰; 2929 cm^{-1} 附近为亚甲基 C-H 反对称伸缩振动吸收峰; 1630, 1413 cm^{-1} 附近为白术所含香豆素类化合物中芳香环骨架伸缩振动吸收峰。其中, 1630 cm^{-1} 附近的吸收峰可能包含共轭羰基的伸缩振动吸收峰; 1368 cm^{-1} 附近的重叠峰包含了 C-H 弯曲振动吸收以及 C-O 伸缩振动吸收等; 1241, 1154, 1079, 1029 cm^{-1} 附近为糖类成分 C-O 伸缩振动吸收峰; 936, 862, 819, 758, 706, 610, 579, 529 cm^{-1} 附近为苯环面外弯曲振动与环弯曲振动引起的指纹吸收峰。此外, 麸炒白术在 779 cm^{-1} 处出现特征吸收峰, 说明白术在炮制过程中, 蜜炙麸皮的加入使白术所含化学成分发生了变化, 见图 1。

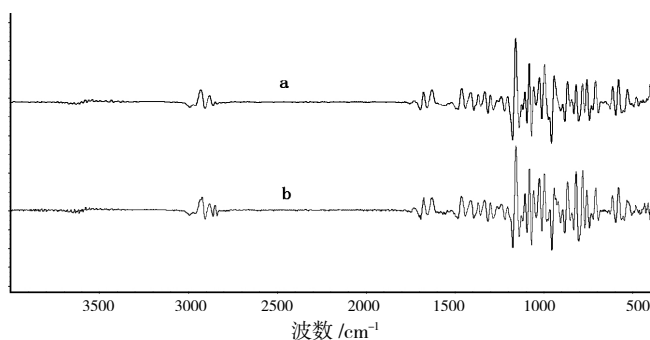
2.7.2 白术和麸炒白术配方颗粒的二阶导数光谱分析(全波段) 从整体上看, 两者的二阶导数光谱图基本相似, 但在 $900 \sim 650 \text{ cm}^{-1}$ 区域内麸炒白术的谱峰强度较强, 见图 2, 这可能与白术炮制时加入蜜炙麸皮有关。进一步选取 $1800 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 区域进行分析, 如图 3 所示, 与白术配方颗粒相比, 麸炒白术配方颗粒



a. 白术配方颗粒; b. 麸炒白术配方颗粒

图 1 白术和麸炒白术配方颗粒红外光谱图

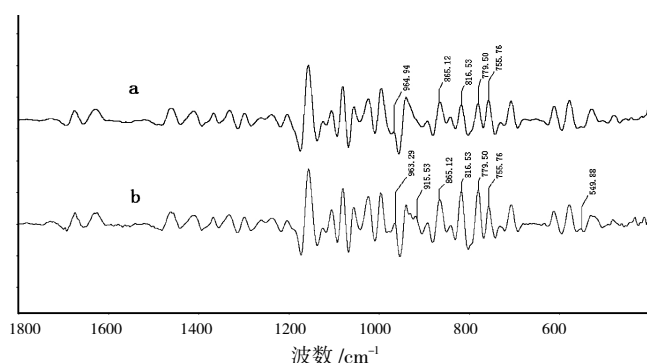
Figure 1 FTIR of *Atractylodes Macrocephalae Rhizoma* particulate formulations(a.) and Processed *Atractylodes Macrocephalae Rhizoma* particulate formulations(b.)



a. 白术配方颗粒; b. 麸炒白术配方颗粒

图 2 白术和麸炒白术配方颗粒二阶导数光谱图

Figure 2 Second derivative spectrograms of *Atractylodes Macrocephalae Rhizoma* particulate formulations(a.) and Processed *Atractylodes Macrocephalae Rhizoma* particulate formulations(b.)



a. 白术配方颗粒; b. 麸炒白术配方颗粒

图 3 白术和麸炒白术配方颗粒 1800~400cm⁻¹ 二阶导数光谱图

Figure 3 Second derivative spectrograms of *Atractylodes Macrocephalae Rhizoma* particulate formulations(a.) and Processed *Atractylodes Macrocephalae Rhizoma* particulate formulations(b.) between 1800 ~ 400cm⁻¹

在 916, 549 cm⁻¹ 附近出现两个谱峰; 白术配方颗粒在 965 cm⁻¹ 处的谱峰, 炮制后向低波数移动

(963 cm⁻¹), 且峰强度增大; 此外, 经过炮制后的麸炒白术配方颗粒在 865, 816, 779, 755 cm⁻¹ 处的谱峰强度较强。提示白术经蜜炙麸皮炒制后, 其挥发油和糖(苷)类成分可能发生了变化^[10-12]。

3 讨论

红外光谱技术操作简单、专属性强、重复性好, 是一种常用的分析技术。由于红外光谱具有很好的指纹性, 能够对中药的全组份进行检测, 符合中医辨证思维的整体观, 因此, 适用于中药的质量控制。通过比较不同级别红外光谱特征图谱的峰数、峰位、峰形和峰强度, 以及指纹区的面貌等信息, 可以全面、快速、准确地评价中药的质量。

本文利用一维红外光谱并结合二阶导数光谱技术对白术和麸炒白术配方颗粒进行了分析。通过比较一维红外光谱中 779 cm⁻¹ 处的特征吸收峰, 以及二阶导数光谱 900 ~ 650 cm⁻¹ 区域的谱峰, 可以准确、快速地鉴别白术和麸炒白术配方颗粒, 为中药炮制品配方颗粒在不具备饮片形态的真伪鉴别提供了示范性研究。

参考文献:

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典(一部)[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2010: 95.
- [2] 崔庆新, 董岩, 王怀生. 白术挥发油化学成分的 GC/MS 分析[J]. 药物分析杂志, 2006, 26(1): 124-126.
- [3] 郭方遒, 黄兰芳, 周邵云. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法用于白术中挥发性成分的分析[J]. 色谱, 2007, 25(1): 43-47.
- [4] 余金明, 蒯碧华, 熊峻, 等. GC-MS 和化学计量学解析法分析白术中挥发油成分[J]. 中国现代应用药学, 2010, 27(10): 928-931.
- [5] 彭伟, 韩婷, 刘青春, 等. 白术地上部分化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2011, 36(5): 578-581.
- [6] 池玉梅, 李伟, 文红梅, 等. 白术多糖的分离纯化和化学结构研究[J]. 中药材, 2001, 24(9): 647-648.
- [7] 胡晓倩, 胡长玉, 张慧冲. 野生祁白术与云南白术的氨基酸含量分析[J]. 中药材, 2006, 29(7): 679-680.
- [8] 李伟, 文红梅, 崔小兵, 等. 白术的化学成分研究[J]. 中草药, 2007, 38(10): 1460-1462.
- [9] 梁中焕, 郭志欣, 张丽萍. 白术水溶性多糖的结构特征[J]. 分子科学学报, 2007, 23(3): 185-188.
- [10] 石晓, 黄艳萍. GC-MS 分析白术炮制前后化学成分的变化[J]. 食品与药品, 2011, 13(1): 36-38.
- [11] 周爱珍, 程斌, 王和平. 炮制对白术的化学成分及药理作用的影响[J]. 中医药导报, 2010, 16(2): 79-80.
- [12] 李伟, 文红梅, 崔小兵, 等. 白术的炮制机理及其倍半萜成分转化的研究[J]. 中国中药杂志, 2006, 31(19): 1600-1603.

(编辑: 宋威)