

# 基于 FTIR 的祖师麻药材化学成分的整体分析与评价

崔楠楠<sup>1</sup>, 孟祥龙<sup>1</sup>, 张朔生<sup>2\*</sup>  
(1. 湖北中医药大学药学院, 武汉 430065; 2. 山西中医学院中药学院, 太原 030024)

[摘要] 目的:对祖师麻药材进行红外光谱的结构特征的分析 and 鉴别。方法:以傅里叶变换红外光谱、二阶导数光谱、共有峰率和变异峰率的双指标序列及聚类分析等方法对本品进行结构及指纹图谱分析。结果:确定 10 批全国购置及采摘的祖师麻药材红外光谱的 8 个共有特征吸收峰,3 种基源植物相对对照药材的共有峰率波动范围为 77% ~ 85%,变异峰率波动范围为 11.8% ~ 29.4%,4 种伪品相对对照药材的共有峰率仅在 63.6% ~ 71.4%,且变异峰率波动较大。结论:应用红外光谱可对祖师麻进行快速鉴别,且方法可靠、易行。

[关键词] 祖师麻; 红外光谱; 二阶导数谱; 双指标序列; 鉴别研究

[中图分类号] R284.1 [文献标识码] A [文章编号] 1005-9903(2013)20-0068-04

[doi] 10.11653/syfy2013200068

## Integrity Analysis and Assessment of the Chemical Constituents of Zushima Based on FTIR

CUI Nan-nan<sup>1</sup>, MENG Xiang-long<sup>1</sup>, ZHANG Shuo-sheng<sup>2\*</sup>  
(1. College of Pharmacy, Hubei University of Chinese Medicine, Wuhan 430065, China;  
2. School of Traditional Chinese Medicine (TCM), Shanxi University of TCM, Taiyuan 030024, China)

[Abstract] Objective: To identify and analytical ten samples' infrared spectroscopy of wild Zushima. Method: Using the 1D spectra, second derivative spectra, common peak ratio and variant peak ratio and identify research to structure and fingerprint analysis. Result: The study obtains eight common characteristic absorption peaks of Zushima, and its common peak ratio and variant peak ratio fluctuate between 77% -85%, 11.8% -29.4% respectively, but for the four spurious breeds, its common peak ratio fluctuate between 63.6% -71.4%, and variant peak ratio fluctuates greatly. Conclusion: Zushima canbe identified quickly by infrared spectroscopy, and the method in reliable and feasible.

[Key words] Zushima; FTIR; second derivative spectroscopy; common peak ratio and variant peak ratio; identify research.

祖师麻为<sup>[1]</sup>瑞香科植物黄瑞香、唐古特瑞香、凹叶瑞香的干燥根皮和茎皮,具有“祛风除湿,止痛散瘀”的功效,临床多用于治疗风寒湿邪侵袭而致 的风湿、类风湿性关节炎引起的疼痛等相关症状,故有“打得的满地爬,离不开祖师麻”之说,既可以单 味入药,也可复方用药,现已有祖师麻片、祖师麻关 节止痛膏及祖师麻注射液<sup>[2]</sup>等。

瑞香科植物全国分布范围较广、基源植物较多, 各地因用药习惯也有尖瓣瑞香、细叶瑞香等以祖师 麻为名进行应用,其药效物质的提取、纯化及含量测 定研究已见报道<sup>[3-5]</sup>,然而有关本品质量标准的研究 报道较少。近年来孙素琴等<sup>[6-7]</sup>在利用红外光谱 技术对中药材快速质量控制及真伪鉴别方面取得较 好成果,为其他中药材质量研究提供一个成功范例。 本研究采用红外光谱技术及对二阶导数变换研究祖 师麻的红外光谱的整体变化规律,从而为本品其他

[收稿日期] 20120518(002)  
[基金项目] 国家自然科学基金项目(81173555)  
[第一作者] 崔楠楠,硕士研究生, Tel: 18635172585, E-mail: zheznan@126.com  
[通讯作者] \*张朔生,硕导,从事中药方剂学研究, Tel: 0351-2272652, E-mail: zhangshuosheng@diyun.com

研究提供一定的理论依据及参考。

1 材料

1.1 仪器及其工作参数 采用 Perkin-Elmer 公司的 Spectrum One 傅里叶变换红外光谱仪,硅碳棒光源,DTGS 检测器,4 cm<sup>-1</sup>分辨率,16 次扫描累加,4 000 ~ 400 cm<sup>-1</sup>光谱范围。

1.2 样品来源和试剂 所有祖师麻样品均为 2011 年 7 月 - 2012 月 5 月全国主要药材市场购买及实验组成员采挖,经中药学院张朔生教授进行真伪鉴定,见表 1。祖师麻对照药材(121243-201002)购自中国食品药品检定研究院。本实验所用试剂均为分析纯。

表 1 祖师麻药材来源一览表

| No. | 药材产地        | 采购方式 | 基源鉴定  |
|-----|-------------|------|-------|
| 1   | 中国食品药品鉴定研究院 | 购买   | 唐古特瑞香 |
| 2   | 四川          | 购买   | 黄瑞香   |
| 3   | 甘肃          | 购买   | 黄瑞香   |
| 4   | 甘肃甘南        | 购买   | 黄瑞香   |
| 5   | 甘肃甘南        | 购买   | 黄瑞香   |
| 6   | 陕西          | 购买   | 唐古特瑞香 |
| 7   | 山西庞泉沟       | 采挖   | 黄瑞香   |
| 8   | 河北安国        | 购买   | 东北瑞香  |
| 9   | 湖南          | 购买   | 尖瓣瑞香  |
| 10  | 江西          | 购买   | 尖瓣瑞香  |
| 11  | 青海          | 购买   | 东北瑞香  |

2 方法

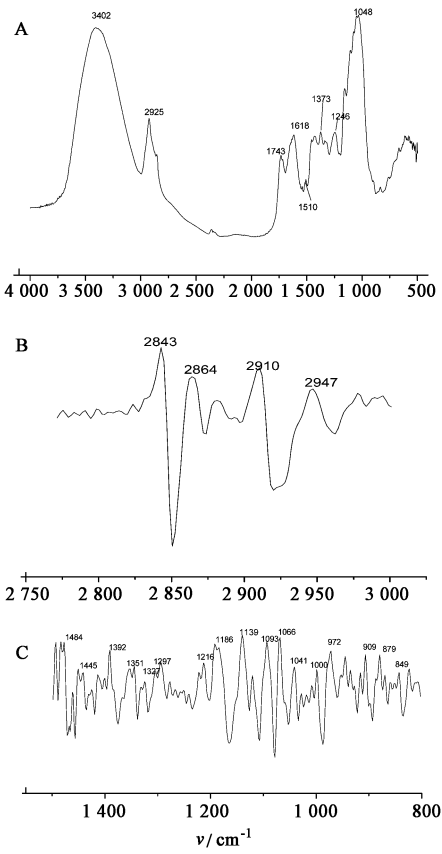
2.1 样品制备 祖师麻药材于 40 ℃ 烘干至恒重,取少量粉末与溴化钾混合,研磨,压片,将成片放进样品槽内进行测定。

2.2 数据处理 通过 Perkin-Elmer 公司 Spectrum v5.0 操作软件得到红外光谱图及数据,带入 Origin8.0 软件得到二阶导数谱图。所有光谱都进行了包括基线校正、自动平滑和 4 000 cm<sup>-1</sup>处归一化的预处理。

3 结果

3.1 祖师麻对照药材一维红外光谱与二阶导数红外光谱分析 祖师麻对照药材的一维红外光谱分别在 3 402,1 048 cm<sup>-1</sup>处有较强的羟基 ν<sub>O-H</sub> 伸缩振动与氨基酸等 ν<sub>N-H</sub> 伸缩振动的叠加峰和低聚糖、蛋白质的 C-O 伸缩振动峰(如图 1-A),;亚甲基及甲基的伸缩及弯曲振动峰位为 ν<sub>C-H</sub><sup>as</sup> 2 925 cm<sup>-1</sup>,δ<sub>C-H</sub><sup>s</sup> 1 369 cm<sup>-1</sup>在一维红外光谱上有较好体现(如图 1-A),其二阶导数红外光谱较好的呈现了烷烃 ν<sub>C-H</sub> 2 897

cm<sup>-1</sup>,ν<sub>C-H</sub> 2 877 cm<sup>-1</sup>,δ<sub>C-H</sub> 1 375 ~ 1 470 cm<sup>-1</sup>的弯曲振动峰(如图 1-B),可来自如蛋白质、磷酸、核酸等功能性大分子与膜、细胞壁的烃、萜及甾体类成分;另外在一维光谱 1 734 cm<sup>-1</sup>处呈现中等强度的 C = O 伸缩振动,推测本品可能含有皂苷、黄酮、脂肪酸等结构;芳环的骨架振动呈现于 ν<sub>c=c</sub> 1 618 cm<sup>-1</sup>处的中等强度及 ν<sub>c=c</sub> 1 510 cm<sup>-1</sup>处的弱吸收(如图 1-A),其芳环定位峰通过二阶导数红外光谱图谱在 γ<sub>CH</sub> 665 ~ 910 cm<sup>-1</sup>有较好呈现(如图 1-C)。1 246 cm<sup>-1</sup>可为酯类 C-O 的吸收峰。



A. 祖师麻对照药材一维红外吸收光谱;  
B. 祖师麻对照药材 3 000 ~ 2 700 cm<sup>-1</sup> 二阶导数红外吸收光谱;  
C. 祖师麻对照药材 1 400 ~ 500cm<sup>-1</sup> 二阶导数红外吸收光谱

图 1 祖师麻对照药材一维红外吸收光谱及二阶导数红外吸收光谱

3.2 祖师麻药材红外光谱与红外指纹图谱共有峰率和变异峰率双指标序列分析

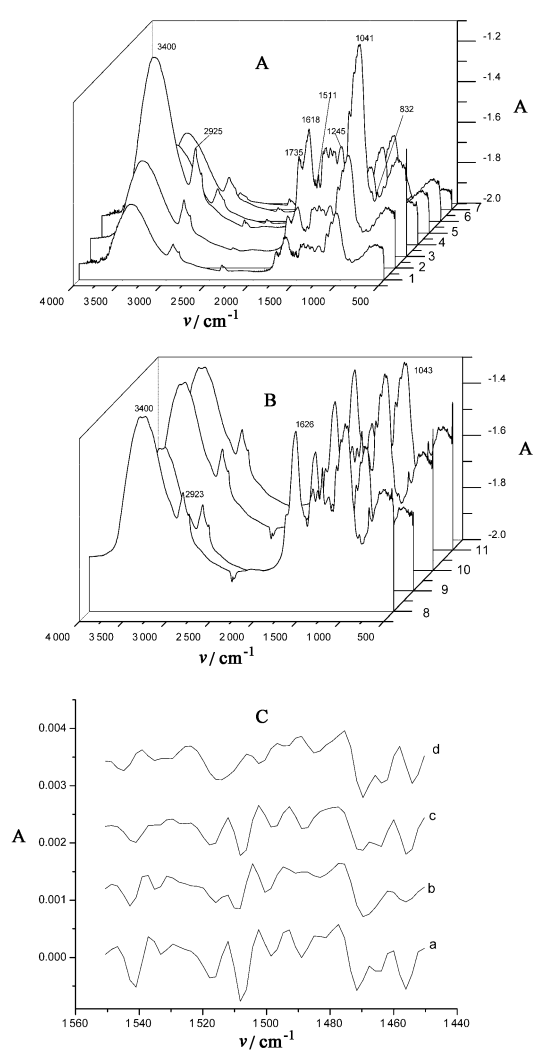
3.2.1 祖师麻药材一维红外光谱与二阶导数红外光谱分析 通过与祖师麻对照药材的一维红外光谱对比,可将市售及采集的祖师麻药材两类①与对照药材的红外光谱相似度较高组(试样 2 ~ 7 号,如图 2-A),经 OMNIC8.0 软件计算,其相似度分别为 91.64%, 96.49%, 98.55%, 90.88%, 97.01%,

86.29% ;均呈现在  $\nu_{\text{N-H}}$  3 400,  $\nu_{\text{C-H}}^{\text{as}}$  2 925,  $\nu_{\text{C=O}}$  1 735,  $\nu_{\text{C=C}}$  1 618,  $\nu_{\text{C-O-C}}^{\text{as}}$  1 245,  $\nu_{\text{C-O}}$  1 041  $\text{cm}^{-1}$  附近的强吸收, 及在  $\nu_{\text{C=C}}$  1 511  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\gamma_{\text{CH}}$  832  $\text{cm}^{-1}$  附近弱吸收, 试样间只是峰强度略有差异, 这可能与药材中有效物质的含量高低有关。

试样 7 ~ 11, 与对照药材的红外光谱相似度较小, 分别为 78.75% , 84.75% , 78.90% , 78.92% ; 并且其 1 735  $\text{cm}^{-1}$  附近的 C = O 伸缩振动峰较弱, 与 1 626  $\text{cm}^{-1}$  附近的峰分离度较差, 为后者的肩峰 (如图 2-B); 芳环骨架的伸缩振动  $\nu_{\text{C=C}}$  1 618  $\text{cm}^{-1}$  红移至 1 626  $\text{cm}^{-1}$  附近, 且峰形高于试样 1 ~ 6 于 1 618  $\text{cm}^{-1}$  处的峰形, 但  $\nu_{\text{C=C}}$  1 511  $\text{cm}^{-1}$  附近的芳环骨架振动峰消失 (如图 2-B), 其二阶导数红外图谱在 1 510  $\text{cm}^{-1}$  处也无较明显吸收峰 (如图 2-C)。

另外, 通过对 10 批药材与对照药材红外光谱图的分析、比较, 得出 8 个共有峰作为祖师麻红外指纹图谱的特征峰, 依次为 (3 399 ± 22), (2 923 ± 2), (1 735 ± 3), (1 627 ± 10), (1 426 ± 2), (1 247 ± 3), (1 156 ± 2), (1 048 ± 7)  $\text{cm}^{-1}$ 。

**3.2.2 祖师麻药材红外指纹图谱共有峰率和变异峰率双指标序列分析** 采用共有峰率和变异峰率双指标序列法对祖师麻进行红外指纹图谱分析。所谓共有峰与变异峰是指<sup>[8]</sup>: “对于一组吸收峰, 若组内吸收峰的波数最大差异显著小于其与相邻组之间的平均波数差, 就确定该组峰是一组共有峰, 否则为变异峰。” , G1: G2 (a, b, c) 表示该序列以 G1 为对照药材计算其他样品指纹图谱的共有峰率和变异峰率, 该序列片段表示 G1 与 G2 的共有峰率为 a, 其中 G1 的变异峰率为 b, G2 的变异峰率为 c。a 值为共有峰率, 是该图谱中共有峰数目与两个图谱中的独立峰数目的比值, b 及 c 值为变异峰率, 是图谱中相对于共有峰的变异峰数与其共有峰数的比值。参照此方法计算 10 批祖师麻药材与祖师麻对照药材 (药材来源见表 1) 共有峰率和变异峰率双指标序列方法计算得 G1: G2 (77.3, 11.8, 17.6) , G1: G3 (81.8, 5.6, 16.7) , G1: G4 (77.3, 11.8, 16.7) , G1: G5 (85, 11.8, 6.3) , G1: G6 (73.9, 11.8, 23.5) , G1: G7 (71.4, 11.8, 29.4) , G1: G8 (71.4, 26.7, 13.3) , G1: G9 (63.6, 35.7, 21.4) , G1: G10 (68.1, 26.6, 20) , G1: G11 (68.2, 26.7, 20)。从中可以得出 3, 5 号药材与对照药材共有峰率超过 80% 且变异峰率均较小, 2, 4, 6, 7, 8 号药材与对照药材共有峰率与变异峰率均处于中等水平, 而其余编号药材与对照药材共有峰率位于 63% ~ 68% , 变异峰率最高达



A. 祖师麻 1 ~ 7 号药材一维红外吸收光谱;  
B. 祖师麻 8 ~ 11 号药材一维红外吸收光谱;  
C. 祖师麻 8 ~ 11 号药材 1 450 ~ 1 550  $\text{cm}^{-1}$  二阶导数红外吸收光谱  
图 2 祖师麻药材一维红外吸收光谱及二阶导数红外吸收光谱

35.7% , 成较高变异峰率水平。因此, 祖师麻药材红外光谱存在显著差别, 从表 2 可以看到祖师麻药材红外指纹图谱主要共有峰与差异峰, 可快速鉴别本品真伪。

**3.2.3 祖师麻药材红外指纹图谱的聚类分析** 对不同购买地的祖师麻药材进行聚类分析, 把所得到的红外峰位作为 SPSS 的数据来源, 采用组间均连法并以欧氏距离为测度进行分类处理, 聚类分析树状图见图 3。可知 S10, S11, S8, S9 归为一亚类, 这与共有峰与变异峰双指标序列法求得结果一致, 故两种处理方法虽有相似之处, 但也有区别, 如把 S7 单独归为一类。双指标序列法与实际鉴定吻合度较高, 简便易行, 属首选的实用方法, 但聚类分析结果也可作为双指标序列法提供一定参考。

表 2 祖师麻药材红外指纹图谱共有峰与差异峰

| 样品  |       | 吸收峰/cm <sup>-1</sup> |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-----|-------|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| G1  | 3 402 | 2 925                | 2 858 | 1 734 | 1 618 |       | 1 510 | 1 454 | 1 428 | 1 373 | 1 334 |       |       |
| G2  | 3 400 | 2 921                | 2 855 | 1 738 | 1 635 |       | 1 541 | 1 514 | 1 454 | 1 426 |       | 1 328 |       |
| G3  | 3 387 | 2 923                | 2 857 | 1 733 | 1 618 |       | 1 542 | 1 511 | 1 453 | 1 426 | 1 371 | 1 333 |       |
| G4  | 3 402 | 2 925                |       | 1 735 | 1 619 |       | 1 542 | 1 511 | 1 453 | 1 421 | 1 376 | 1 336 |       |
| G5  | 3 388 | 2 923                |       | 1 735 | 1 617 |       | 1 508 |       | 1 426 | 1 373 | 1 333 |       |       |
| G6  | 3 388 | 2 923                |       | 1 737 | 1 624 |       | 1 544 | 1 514 | 1 453 | 1 427 | 1 373 | 1 319 |       |
| G7  | 3 421 | 2 925                |       | 1 738 | 1 627 | 1 561 | 1 541 | 1 513 | 1 454 | 1 425 | 1 370 | 1 336 | 1 319 |
| G8  | 3 383 | 2 923                | 2 855 | 1 732 | 1 626 |       |       |       |       | 1 427 | 1 372 |       | 1 319 |
| G9  | 3 377 | 2 923                | 2 857 | 1 735 | 1 626 |       |       |       |       | 1 428 | 1 372 |       | 1 319 |
| G10 | 3 382 | 2 923                | 2 856 | 1 733 | 1 625 |       |       |       |       | 1 427 | 1 373 |       | 1 319 |
| G11 | 3 382 | 2 923                | 2 856 | 1 732 | 1 625 |       |       |       |       | 1 427 | 1 373 |       | 1 319 |
| G1  | 1 246 | 1 157                |       | 1 105 | 1 041 |       | 836   | 762   | 667   | 611   | 577   |       |       |
| G2  | 1 247 | 1 158                |       | 1 106 | 1 055 | 897   | 830   |       | 660   | 610   | 587   | 529   |       |
| G3  | 1 245 | 1 156                |       | 1 101 | 1 041 | 899   | 834   | 761   | 666   | 611   |       | 536   |       |
| G4  | 1 246 | 1 153                | 1 074 |       | 1 038 |       | 837   | 762   | 666   | 607   | 574   | 533   |       |
| G5  | 1 248 | 1 156                |       | 1 104 | 1 050 |       | 836   | 763   | 665   | 613   | 577   | 534   |       |
| G6  | 1 246 | 1 156                |       | 1 105 | 1 042 | 898   | 832   | 778   | 666   | 612   | 573   | 533   |       |
| G7  | 1 250 | 1 157                |       | 1 105 | 1 056 | 900   | 834   |       | 666   | 598   | 572   | 530   |       |
| G8  | 1 247 | 1 156                |       | 1 103 | 1 043 | 895   |       | 779   | 664   | 611   | 566   |       |       |
| G9  | 1 247 | 1 156                |       | 1 105 | 1 043 | 896   |       | 779   | 664   | 613   |       | 536   |       |
| G10 | 1 246 | 1 155                |       | 1 102 | 1 043 | 895   |       | 779   | 663   | 614   | 566   | 524   |       |
| G11 | 1 246 | 1 156                |       | 1 104 | 1 044 | 895   |       | 779   | 663   | 608   | 562   | 528   |       |

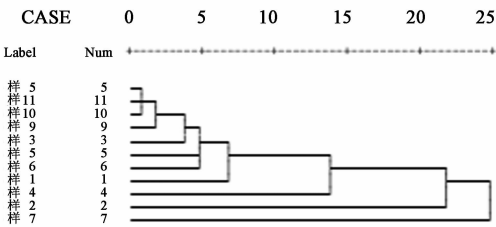


图 3 祖师麻样品聚类分析

根据以上结果可知,红外光谱法可为祖师麻药材的整体分析提供丰富的整体信息,无需提取分离,不破坏祖师麻药材的原本性,有助于本品的质量控制,可为本品真伪鉴别及刺激性的后续研究提供一定参考。

[参考文献]

[1] 中国科学院《中国植物志》编辑委员会. 中国植物志. 52 卷. 第 1 分册 [M]. 北京:科学出版社, 1999:331.

[2] 薛芳,许占民. 中国药物大全. 中药卷 [M]. 北京:人民卫生出版社,2005:218.

[3] 张应鹏. 祖师麻中瑞香素的超声提取工艺研究[J]. 中国中医药科技,2009(3):209.

[4] 李才堂,虞金宝,余良忠. 祖师麻提取纯化工艺考察[J]. 医药导报,2010(2):235.

[5] 王远国. 祖师麻有效部位的研究[D]. 济南:山东中医药大学,2009.

[6] 孙素琴,梁曦云,杨显荣. 6 种燕窝的傅里叶变换红外光谱法原性状快速鉴别 [J]. 分析化学, 2001, 29 (5):552.

[7] 刘红霞,孙素琴. 分子振动光谱在中药现代化中的应用[J]. 现代仪器,2005,11(5):6.

[8] 冀宪领,盖英萍,牟志没,等. 白僵蚕的红外指纹图谱鉴别研究[J]. 光谱学与光谱分析,2007,27(1):66.

[责任编辑 顾雪竹]