

FT-IR Spectroscopy

Authors

陈建波, 周群, 孙素琴
清华大学化学系, 中国 北京

Ben Perston
Patrick Courtney

PerkinElmer, Inc.
Shelton, CT 06484 USA

中药黄连的红外光谱快速质量控制

引言

黄连是为毛茛科植物黄连 *Coptis chinensis* Franch.、三角叶黄连 *Coptis deltoidea* C. Y. Cheng et Hsiao 或云连 *Coptis teeta* Wall. 的干燥根茎, 是一种常用的中药。黄

连味苦, 性寒, 具有清热燥湿、泻火解毒之功效, 用于湿热痞满, 呕吐吞酸, 泻痢, 黄疸, 高热神昏, 心火亢盛, 心烦不寐, 血热吐衄, 目赤, 牙痛, 消渴, 痈肿疔疮; 外治湿疹, 湿疮, 耳道流脓。¹

小檗碱被认为是黄连的主要有效成分, 而药典中也使用盐酸小檗碱作为黄连药材薄层色谱鉴别的对照品。¹ 但是, 在其他一些中药里也含有小檗碱等成分, 比如川黄柏和关黄柏。²⁻³ 因此, 不能简单的因为某未知药材中含有小檗碱即判定其为黄连。另外, 也不能单纯的认为小檗碱含量高的黄连就是优质的药材, 因为中药的疗效来自其中多种成分的协同作用, 而某些指标成分的含量也可以通过添加化学合成品而得到显著提高。总之, 凭借单一或少数几个指标成分对中药进行鉴别和质量评价是不够合理的。

近年来, 使用红外光谱等方法对中药进行鉴别和评价的研究日益增多。[4-6] 红外光谱可以真实反映样品的整体信息, 契合中医整体用药的原则, 避免了只针对个别组分进行检测所产生的弊端; 红外光谱指纹特征性强, 适合于中药真伪品、不同产地中药等的区分鉴别, 以及中药炮制过程的控制; 红外光谱与化学计量学结合, 可实现快速简便的成分定量分析; 多种附件技术的使用, 可以实现各种形态样品的无损检测; 样品无需分离提取等预处理过程, 操作简便, 适合大量样品的快速检验。⁶

本应用报告里, 我们使用红外光谱技术对黄连药材进行分析, 结果表明该方法可以确认黄连药材中小檗碱的存在, 并能对黄连、川黄柏和关黄柏三种均含有小檗碱的药材进行有效的区分。

实验部分

盐酸小檗碱对照品购于 Sigma-Aldrich, 黄连、川黄柏和关黄柏药材由中国中医科学院中药研究所提供。对照品和药材经粉碎过筛后使用 PerkinElmer 公司的 Spectrum 100 傅里叶变换红外光谱仪和单次反射金刚石衰减全反射 (ATR) 附件进行测试, 光谱范围 $4000-650\text{ cm}^{-1}$, 分辨率 4 cm^{-1} , 累加扫描1分钟以获得一个样本的光谱, 使用 PerkinElmer 公司的 Spectrum v10 软件对谱图进行分析处理。



图 1. Spectrum 100 傅里叶变换红外光谱仪和单次反射金刚石衰减全反射 (ATR) 附件

结果与讨论

黄连药材与盐酸小檗碱的红外光谱比较

图2所示为黄连药材与盐酸小檗碱的红外光谱。可以看出, 黄连药材的红外光谱中 $1507, 1385, 1362, 1340, 1271$ 和 1232 cm^{-1} 等吸收峰与盐酸小檗碱的 $1504, 1389, 1363, 1270$ 和 1228 cm^{-1} 等峰具有很好的对应关系, 说明盐酸小檗碱在黄连药材中具有较高的含量, 因此其对应的一些较强的特征峰能够在药材整体的红外光谱中表现出来。由于药材中还存在其他很多成分, 因此只有较强的盐酸小檗碱的特征峰能够在药材整体光谱上看到; 使用二阶导数红外光谱, 可以将药材中很多重叠峰分离开, 因而能够在药材整体光谱中看到更多的盐酸小檗碱的特征峰。

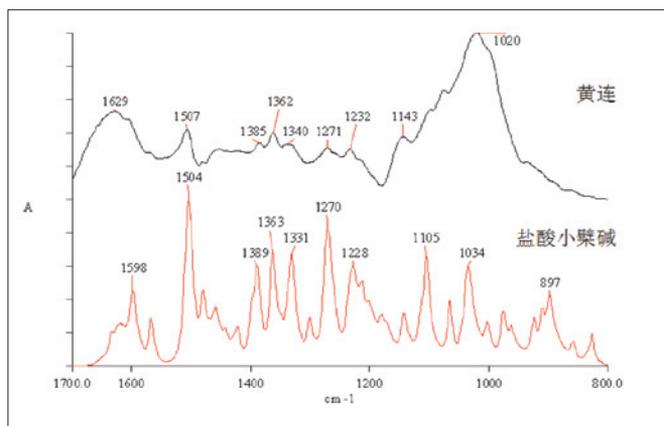


图 2. 黄连和盐酸小檗碱的红外光谱

图 3 所示为黄连药材和盐酸小檗碱的二阶导数红外光谱。可以看出, 药材中的 $1567, 1506, 1481, 1385, 1361, 1328$ 和 1271 cm^{-1} 等峰分别对应于盐酸小檗碱的 $1567, 1504, 1480, 1388, 1363, 1330$ 和 1271 cm^{-1} 等峰。黄连药材中所含盐酸小檗碱越多, 其红外光谱与二阶导数红外光谱上后者的特征峰就会越明显。因此, 根据药材的红外光谱中盐酸小檗碱的特征峰的相对强度, 就可以初步判断其中所含盐酸小檗碱数量的多少。

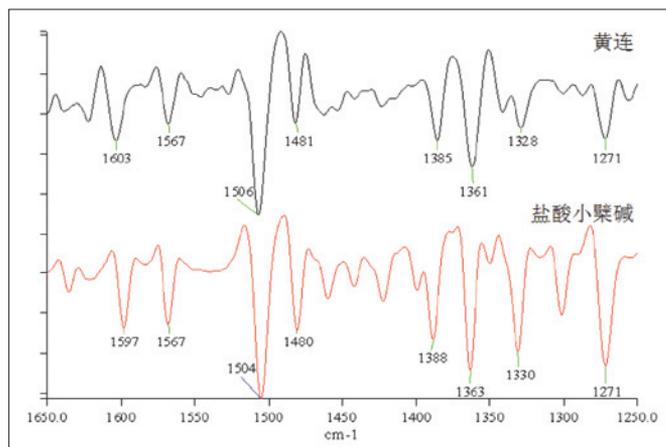


图 3. 黄连和盐酸小檗碱的二阶导数红外光谱

黄连、川黄柏和关黄柏的鉴别

图 4 所示为黄连、川黄柏和关黄柏的红外光谱。虽然三种药材中均含有小檗碱, 但是其他成分有显著的不同, 所以其红外光谱的差异仍然是非常显著的。例如, 川黄柏和关黄柏中 1730 和 1600 cm^{-1} 附近的峰较强, 而黄连在 1629 cm^{-1} 有很强的吸收峰; 川黄柏和关黄柏中 1420 cm^{-1} 附近的峰较强, 而黄连在 1507 cm^{-1} 处的吸收峰强于前两者在 1515 cm^{-1} 处的吸收峰。

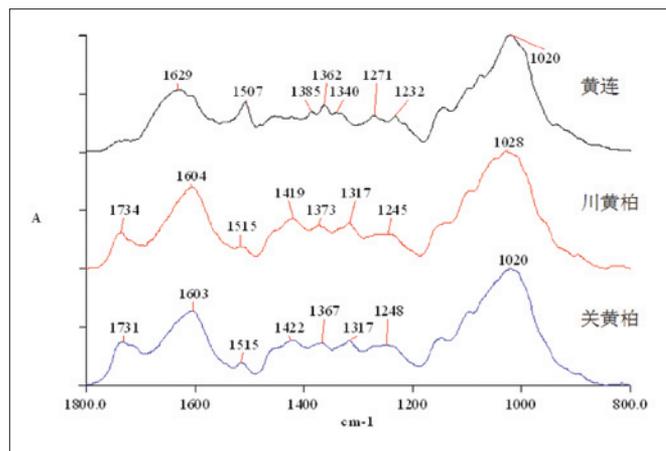


图 4. 黄连、川黄柏和关黄柏的红外光谱

结论

使用红外光谱法与ATR附件技术，可以确认黄连中小檗碱的存在，也可以对同样含有小檗碱的三种药材进行区分鉴别。测试过程简单快速，无需对样本进行复杂繁琐的分离提取。傅里叶变换红外光谱与ATR附件技术相结合，可以为中药的质量控制提供快速简便有效的方法。

References

1. 国家药典委员会，中华人民共和国药典 2010 年版（一部），北京：中国医药科技出版社，2010: 285-286.
2. 国家药典委员会，中华人民共和国药典 2010 年版（一部），北京：中国医药科技出版社，2010: 286-287.
3. 国家药典委员会，中华人民共和国药典 2010 年版（一部），北京：中国医药科技出版社，2010: 137.
4. 孙素琴，张宣，秦竹，等. FT-IR 直接鉴别植物生药材. 光谱学与光谱分析, 1999, 19: 542-545.
5. 孙素琴，周群，秦竹. 中药二维相关红外光谱鉴定图集. 北京：化学工业出版社，2003.
6. 孙素琴，周群，陈建波. 中药红外光谱分析与鉴定. 北京：化学工业出版社，2010.
7. 陈建波，周群，孙素琴，Ben Perston，Patrick Courtney. 不同方法炮制黄连的红外光谱鉴别. PerkinElmer, Application Note 009318_CHN_02.