

香附及其伪品天葵子的衰减全反射傅里叶变换红外光谱鉴别及聚类分析

胡 晔^{1*}, 万茶艳², 程存归²(1.金华市中心医院药剂科, 浙江 金华 321000; 2.浙江师范大学化学与生命科学学院, 浙江 金华 321004)

中图分类号 R927 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2014)43-4103-03

DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2014.43.25

摘要 目的:建立快速鉴别香附及其伪品天葵子的方法。方法:采用衰减全反射傅里叶变换红外光谱(ATR-FTIR)技术获得香附及天葵子的红外光谱,对其进行分析,并用聚类分析法对不同炮制方法(烘、蒸、煮)所得到的香附及天葵子进行进一步分析。结果:香附及天葵子的红外光谱吸收峰位、峰强有较大的区别。聚类分析结果表明,同一种中药材经不同方法炮制后的结构信息基本一致,所含化学成分具有一定的相似性。结论:该方法快速、简单、特征性强,可用于对香附及天葵子进行快速鉴别。

关键词 香附;天葵子;衰减全反射傅里叶变换红外光谱;鉴别

Identification of *Cyperus rotundus* and Counterfeit Product *Semiaguilegia adoxoides* Using ATR-FTIR and Their Cluster Analysis

HU Ye¹, WAN Cha-yan², CHENG Cun-gui²(1.Dept. of Pharmacy, Jinhua Municipal Central Hospital, Zhejiang Jinhua 321000, China; 2.College of Chemistry and Life Science, Zhejiang Normal University, Zhejiang Jinhua 321004, China)

ABSTRACT OBJECTIVE: To establish the method for rapid identification of *Cyperus rotundus* and counterfeit product *Semiaguilegia adoxoides*. METHODS: The IR spectrum of *C. rotundus* and *S. adoxoides* were obtained by ATR-FTIR; *C. rotundus* and counterfeit product *S. adoxoides* prepared by different processing methods (baked, steamed, boiled) were further analyzed by cluster analysis. RESULTS: There were large differences from the infrared absorption peak position and intensity of *C. rotundus* and *S. adoxoides*. The results of cluster analysis showed that same kind of Chinese medicinal materials processed by different methods showed same structure and similar chemical structure. CONCLUSIONS: The method is rapid, simple and characteristic, and can identify *C. rotundus* and *S. adoxoides* rapidly.

KEYWORDS *Cyperus rotundus*; *Semiaguilegia adoxoides*; ATR-FTIR; Identification

香附(*Cyperus rotundus*),别名香头草、莎草根等,始载于《名医别录》,列为中品。其味辛、微苦,性甘、平,具有疏肝解郁、理气宽中、调经止痛的功效,临床一般用于肝郁气滞、胸胁胀痛、疝气疼痛、乳房胀痛、脾胃气滞、脘腹痞闷、胀满疼痛、月经不调、经闭痛经等症^[1]。由于中药材多为天然产物,成分复杂,而傅里叶变换红外光谱(FTIR)法能给出复合物质的信息,可用于中药材的鉴别^[2-5],并且可以直接、快速地进行植物中药材不同部位的比较,准确性较高^[6-9]。本试验以中药材香附的鉴别为例,以药检部门近期在市场上新发现的香附伪品天葵子为鉴别对象,利用FTIR仪,借助金刚石衰减全反射(ATR)附件测定样品的红外光谱,旨在为香附及其伪品天葵子的快速鉴别提供新的鉴定方法。

1 材料

1.1 仪器

NEXUS 670型FTIR仪,包括DTGS检测器、OMNIC ESP 5.1智能操作软件、金刚石ATR附件(美国Thermo公司,光谱范围:4 000~650 cm⁻¹)。

1.2 药材

香附为莎草科植物莎草 *C. rotundus* L. 的干燥根茎;天葵子为毛茛科植物天葵 *Semiaguilegia adoxoides* 的干燥块根。所有样品均采自于同一产地(浙江省金华市郊),并经金华市食品药品检定所中药科李冰岚主任中药师及浙江师范大学生物系陈建华教授鉴定。

2 方法与结果

2.1 光谱条件

分辨率:4 cm⁻¹;扫描累加次数:32次。

2.2 样品处理

样品采集后,分别按照2010年版《中国药典》(一部)的方法^[1]进行炮制,然后在室内干燥,经60℃烘箱干燥72 h,粉碎,混合均匀,取小部分粗粉碎样品在玛瑙研钵上磨成细小均匀的粉末,过150目筛,精密称取8.0 mg样品,备用。

2.3 ATR-FTIR测定及分析

在采集数据前,按仪器测试要求将金刚石ATR附件水平放置于FTIR仪的样品仓中。将上述样品粉末置于金刚石与校正压力装置之间的凹槽内,每次所用机械校正压力保持不变,分别测定各样品的ATR-FTIR。每个样品测定前均对背景进行扫描,得到的红外光谱采用自动校正方法进行基线校正,每份样品测定3次。ATR-FTIR图见图1;香附与天葵子聚类分析

*药师。研究方向:中药质量分析。E-mail:71585267@qq.com

图见图2;香附与天葵子的FTIR吸收峰归属见表1。

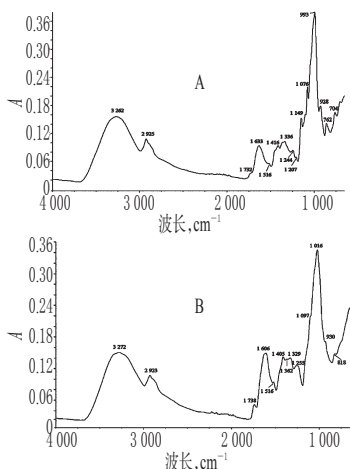


图1 傅里叶变换红外光谱图

A.香附;B.天葵子

Fig 1 FTIR spectrum

A.C. rotundus;B.S. adoxoides

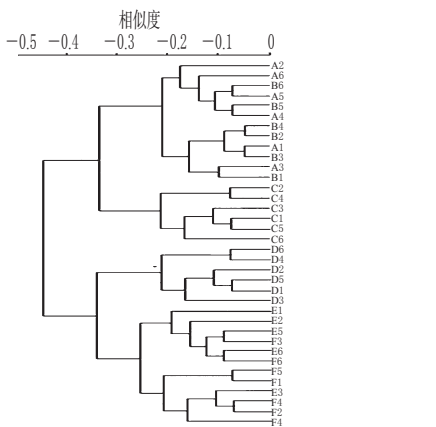


图2 香附与天葵子聚类分析图

A.香附(蒸);B.香附(煮);C.香附(烘);D.天葵(烘);E.天葵(煮);F.天葵(蒸)

Fig 3 Cluster analysis of *C. rotundus* and *S. adoxoides*

A.C. rotundus (steamed);B. C. rotundus (boiled);C.C. rotundus (baked);D.S. adoxoides (baked);E.S. adoxoides (boiled);F. S. adoxoides (steamed)

表1 香附与天葵子的FTIR吸收峰归属

Tab 1 FTIR absorption peak of *C. rotundus* and *S. adoxoides*

药材	ν_{OH}, ν_{NH}	ν_{C-H}	$\nu_{C=O}$	$\nu_{C=C}$	δ_{N-H}	δ_{CH}	$\nu_{C=O}$	δ_{CH}	指纹区的吸收峰
香附	3262	2925	1732	1606	1516	1454	1416	1336	1244, 1207, 1149, 1103, 1076, 993(最强峰), 928, 860, 762, 704
天葵子	3272	2923	1738	1633	1516		1405	1362	1255, 1097, 1016(最强峰), 930, 818

次压片可采用相同的压强,但尚无法保证每次压片的厚度相同,从而使红外光谱测定时的重复性不佳^[10]。采用ATR-FTIR法可以直接、快速地测定植物中药材的FTIR光谱,其不需对样品进行前处理,而且可以避免人为的经验鉴定,具有简便、快速、准确等特点。

聚类分析是目前在中药分析中应用较为广泛的一种分析方法^[11],本试验采用聚类分析法对不同处理方法所得香附与天葵子样品的红外光谱进行了聚类分析,分析结果与依据形态特征的传统分类学结果一致。

从羟基的伸缩振动及C—O键的伸缩振动吸收情况来看,两种样品均含有较多的碳水化合物。从酯羰基 1735 cm^{-1} 左右的吸收峰来看,两者均含有酯类化合物,但天葵子所含酯类化合物的含量高于香附。

2.4 重复性试验

分别取同一批次的香附和天葵子,按“2.2”项下方法平行制备6份样品,并按上述方法置于金刚石ATR中进行扫描,以酯羰基 1735 cm^{-1} 左右的吸收峰作为计算标准。结果,RSD=1.60%($n=6$),表明该方法重复性良好。

2.5 聚类分析

聚类分析是研究“物以类聚”的一种科学有效的多变量统计方法,而系统聚类是目前应用最为广泛的一种聚类分析方法。系统聚类的基本原理是:(1)将待聚类的 n 个样品(或者变量)各自看成一类,共有 n 类;(2)按照事先选定的方法计算每两类之间的聚类统计量,即某种距离(或者相似系数),将关系最为密切的两类合为一类,其余不变,即得到 $n-1$ 类;(3)按照前面的计算方法计算新类与其他类之间的距离(或相似系数),再将关系最为密切的两类并为一类,其余不变,即得到 $n-2$ 类;(4)依此类推,每次重复都减少一类,直到最后所有的样品(或者变量)都归为一类为止。

本试验将3种不同的炮制方法(烘、蒸、煮)所得到的香附及天葵子作为聚类分析的对象,随机选择香附、天葵子各6个样品,共36个样品。每个样品筛选出17个典型FTIR数据,并记录不同吸收波段上的吸光度,以不同吸收峰上的吸光度值作为指标,构建原始数据矩阵进行聚类分析,得到表征香附与天葵子的亲缘关系树系图,详见图2。

由图2可以看出,经过蒸、煮得到的香附率先聚到了一起,然后才与香附(烘)的药材聚在一块;而经过蒸、煮两种处理方法所得到的天葵子也率先聚在了一起。这可能与经过蒸、煮两种处理方法所得到的中药所含化学成分相似有关。从图3还可以看出,同一种中药材通过烘、蒸、煮不同方法炮制后所得的结构信息基本一致,这与传统分类学的结果也一致。

3 讨论

常规的红外光谱鉴定法均采用溶剂提取后压片或直接采用压片法等透射光谱进行测定,前者溶剂不同、萃取比例不同或萃取温度与时间不同所得的红外光谱均会有差异;而后者制样时所加分散剂的量较难控制,加之现有压片模具尽管每

综上所述,本试验所采用的ATR-FTIR法结合聚类分析能够准确、科学地鉴别香附及其伪品天葵子,可作为香附药材的鉴别依据。

参考文献

- [1] 国家药典委员会.中华人民共和国药典:一部[S].2010年版.北京:中国医药科技出版社,2010:241-242.
- [2] 金文英,程路遥.连续小波变换HATR-FTIR分析应用于中药枸杞子与同属非正品鉴别的研究[J].浙江师范大学学报:自然科学版,2008,31(3):312.

厦门市2008—2012年中药饮片应用及中药炮制品种调查分析[△]

江昌铭^{1*}, 陈雪梅^{1#}, 彭连共¹, 华碧春²(1.厦门市中医院, 福建 厦门 361009; 2.福建中医药大学药学院, 福州 350108)

中图分类号 R283.6; R283 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2014)43-4105-04

DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2014.43.26

摘要 目的:为厦门市中药饮片的临床应用和中药炮制品种的科学管理提供依据。方法:对厦门市4家中药饮片供应公司2008—2012年中药饮片年销售量排序前20位的品种和常用中药炮制品种供应情况进行统计分析。结果:4家中药饮片供应公司的销售量呈逐步上升的趋势,4年间年销售量排序前20位的品种基本相同。从饮片类别上看,销售量排前3位的分别为补益药、利湿药和清热药。结论:本调查结果可为厦门市中药饮片的应用和炮制品种的供应提供参考依据。

关键词 中药饮片; 中药炮制品种; 分析

Investigation and Analysis of the Types of TCM Decoction Piece and Processed Products in Xiamen During 2008-2012

JIANG Chang-ming¹, CHEN Xue-mei¹, PENG Lian-gong¹, HUA Bi-chun² (1.Xiamen Hospital of TCM, Fujian Xiamen 361009, China; 2.College of Pharmacy, Fujian University of TCM, Fuzhou 350108, China)

ABSTRACT OBJECTIVE: To provide reference for the application of TCM decoction piece and scientific management of TCM processed product. METHODS: The statistical method was used to analyze the application of top 20 TCM decoction pieces in the list of consumption sum and commonly used TCM processed products supplied by 4 TCM decoction pieces providers from Xiamen. RESULTS: The sale of TCM decoction pieces from 4 companies showed a gradual upward trend; the types of top 20 products in the list of annual amount were same basically. From the perspective of types, top 3 decoction pieces in the list of consumption sum were tonic herbs, diuresis herbs and heat-clearing herbs. CONCLUSIONS: The investigation provides reference for market research about the application of TCM decoction piece and processed products in Xiamen.

KEYWORDS TCM decoction piece; TCM processed products; Analysis

中药饮片是指中药材按照中医药理论,经过炮制后可直接用于中医临床或制剂生产的中药。我国中药资源丰富,除

了《中国药典》《全国中药炮制规范》收录的品种外,还有大量的地方药、民间药被广泛使用。为了解厦门市中药饮片及炮

- [3] Cungi C, Jia L, Changjiang Z, *et al.* An overview of infrared spectroscopy based on continuous wavelet transform combined with machine learning algorithms: application to Chinese medicines, plant classification and cancer diagnosis[J]. *Appl Spectrosc Rev*, 2010, 45(2): 148.
- [4] 孙仁爽, 金哲雄, 张哲鹏, 等. 老鹳草中药材的红外光谱的分析与鉴定[J]. *光谱学与光谱分析*, 2013, 33(1): 81.
- [5] 胡晔, 陈彬, 寿佳妮, 等. 傅里叶自去卷积红外光谱法应用于柏子仁及其伪品柏树籽的鉴别研究[J]. *中成药*, 2013, 35(10): 222.
- [6] Cungi C, Jia L, Wenqin C, *et al.* Classification of two species of Bidens based on FTIR-discrete stationary wavelet transform extraction combined with probability neural network[J]. *Vib Spectrosc*, 2010, 54(1): 50.
- [7] Cungi C, Jia L, Hong W, *et al.* Infrared spectroscopic studies of Chinese medicines[J]. *Appl Spectrosc Rev*, 2010, 45(3): 165.
- [8] 余鹏, 徐锐, 程存归. 离散小波特征提取及人工神经网络分类法的傅里叶变换红外光谱法识别鳞毛蕨科3种植物[J]. *分析化学*, 2012, 40(3): 371.
- [9] Cungi C, Peng Y, Changshun W, *et al.* Recognition of MIR data of semen armeniacae amarum and semen persicae using discrete wavelet transformation and BP-artificial neural network[J]. *Spectrosc-Int J*, 2012, 27(4): 253.
- [10] 邓月娥, 周群, 孙素琴. 婴幼儿奶粉的 FTIR 分析与鉴定[J]. *光谱学与光谱分析*, 2006, 26(4): 636.
- [11] 郝朝运, 程存归, 刘鹏. FTIR 直接测定法在解决忍冬科一些分类学问题中的应用研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2007, 27(1): 38.

(收稿日期:2014-03-27 修回日期:2014-05-23)

△ 基金项目:厦门市科技计划医疗卫生项目(No.3502Z20094026)

* 副主任药师。研究方向:医院药学。电话:0592-5579606。

E-mail: xmjcm@21cn.com

通信作者:主任药师。研究方向:医院药学。电话:0592-5579606。E-mail: merylchen@126.com