

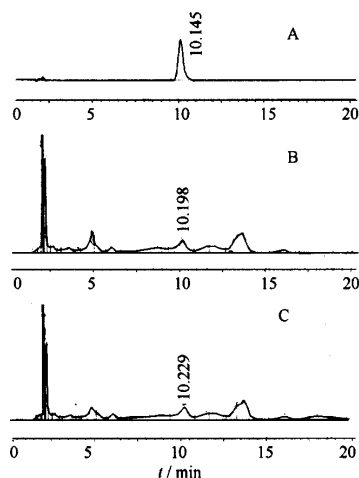


图 5 天麻素对照品 (A)、天麻超微粉碎前 (B) 及粉碎后 (C) 的 HPLC 图谱

Fig. 5 HPLC Chromatograms of gastrodine reference substance (A), *G. elata* before (B) and after (C) ultrafine grinding

获得纳米天麻颗粒,其平均粒径为 138.8 nm,有效成分的基团结构没有被破坏,其中有效成分天麻素

的量比超微粉碎前提高了 18.6%。

HSCS 超微粉碎方法使得天麻细胞壁完全破碎,有效成分直接溶出,从而提高了有效成分的提取率。天麻的 HSCS 超微粉碎为中药超细化研究提供了一个新的平台。

References:

- [1] Xu H B, Yang X L, Xie C S, *et al.* The application of nano technology on traditional Chinese drug [J]. *J China Pharm Univ* (中国药科大学学报), 2001, 32(3): 161.
- [2] Damge C, Michel C, Aprahanian M, *et al.* New approach for oral administration of insulin with polyalkcyanoacrylate nanoparticles as drug carrier [J]. *Diabete*, 1998, 37: 246.
- [3] Nishioka Y, Yoshino H. Lymphatic targeting with nanoparticles system [J]. *Adv Drug Del Rev*, 2002, 47: 55-64.
- [4] Florence A T. The oral absorption of micro- and nanoparticles; neither exceptional nor unusual [J]. *Pharm Res*, 1997, 14: 259-266.
- [5] Xie C S, Yang X L, Xu B H. Preparation of nano magnet [P]. CN: 00116045.1, 2000-09-25.
- [6] Yang X L, Xie C S, Xu B H. Preparation of nano abalone shell [P]. CN: 01106679.2, 2001-04-30.
- [7] Wang L, Xiao H B, Liang X M, *et al.* The research (I) on chemical composition of *Gastrodia elata* Bl. [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2003, 34(7): 584-585.
- [8] Ch P (中国药典) [S]. Vol 1. 2005.

红外二阶导数谱对地黄及其不同提取部位、炮制品的鉴定

白 雁¹, 孙素琴², 樊克锋¹, 王 东¹, 朱风云¹, 姜玉霞¹

(1. 河南中医学院, 河南 郑州 450008; 2. 清华大学 化学系, 北京 100084)

导数光谱也叫微分光谱,是对原始光谱数据进行微分处理而得到的吸光度对波长(或波数)的变化率曲线,实际就是在整个区域内沿原始光谱曲线计算出的每个数据点处的斜率曲线。随导数阶次的递增,依次可得到一阶导数谱、二阶导数谱、n 阶导数谱,其吸收带宽依次变窄,峰形变锐,光谱分辨率提高,但灵敏度却随着降低,通常以一阶和二阶导数光谱应用较多。

导数光谱在红外光谱中的应用主要为二阶导数谱^[1],该导数光谱可以提高分辨率,增大信息量,增强信息品质,突出谱图特征性,能很好的分辨谱图中重叠的峰,它的半峰宽只有原谱图半峰宽的 1/3,它能够容易地分辨出强峰上小的肩峰,这对测定峰位

及确定肩峰位置非常有效,因此被作为红外光谱技术鉴定中药的“三级鉴定”之一。本实验采用傅立叶红外光谱二级导数谱法对地黄不同提取部位、不同炮制时间中样品图谱进行分析,得到比较满意的结果。

1 仪器和测试条件

Perkin-Elmer 公司 Spectrum GX 傅立叶变换红外光谱仪,中红外 DTGS 检测器。测定的范围为 4 000~400 cm^{-1} ,SPD 速度 2 cm/s ,增益为 1,扫描信号累加 16 次,分辨率 4 cm^{-1} 。采用 Perkin-Elmer 公司的定性分析软件——对比软件(Compare)来比较两个红外光谱之间(或者一个光谱和一系列光谱之间)的相似程度。为了去除(或降低)仪器的噪音、空气中水和二氧化碳所产生的干扰,在对比软件中

收稿日期:2006-01-27

基金项目:河南省自然科学基金资助项目(004025000)

作者简介:白雁 (1951—),女,教授,主持和参与了多个国家和省级重点项目,获省级奖励多项,2002—2003 年赴加拿大纽芬兰纪念大学医学院合作研究分子生物技术,研究方向:利用现代分析手段对中药品质的研究。

Tel: (0371) 65962511 E-mail: white_yan@hotmail.com

可以选择一些数学“过滤器”来辅助减少这些外界的影响。这些过滤器包括有:分辨率权重、噪音权重、 CO_2 空白、 H_2O 权重、 H_2O 空白。

地黄样品采自河南武陟、温县等,甲醇、正丁醇等试剂均为分析纯。

2 方法与结果

2.1 样品的制备:取样品在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥至恒重,粉碎,过 100 目筛,取 3 mg 样品粉末与 200 mg 溴化钾混合研磨均匀,压片测定。

2.2 方法学考察

2.2.1 精密度试验:取同一样品供试片连续测定 5 次,所得红外图谱完全一致,谱图间相关系数分别为 1.000 0、1.000 0、0.999 9、0.999 9、0.999 9, RSD 为 0.0055%。所得红外图谱二阶导数谱(指纹区 $1250\sim650\text{ cm}^{-1}$)基本一致,谱图间相关系数分别为 1.000 0、0.998 2、0.997 5、0.996 6、0.995 6, RSD = 0.24%。

2.2.2 稳定性试验:取同一样品片放入真空干燥器内保存,每隔 30 min 测定一次,结果在 3 h 内所测得的图谱基本一致,谱图间相关系数分别为 1.000 0、0.999 9、0.999 9、0.999 9、0.999 8, RSD 为 0.0071%。所得红外图谱二阶导数谱(指纹区 $1250\sim650\text{ cm}^{-1}$)基本一致,谱图间相关系数分别为 1.000 0、0.997 7、0.997 1、0.995 9、0.987 3, RSD 为 0.49%。

2.2.3 重现性试验:取同一份样品,分别称量、压片 5 次,所得红外图谱比较一致。谱图间相关系数分别为 1.000 0、0.999 9、0.999 9、0.999 8、0.999 7, RSD 为 0.011%。所得红外图谱二阶导数谱(指纹区 $1250\sim650\text{ cm}^{-1}$)基本一致,谱图间相关系数分别为 1.000 0、0.997 8、0.996 1、0.995 0、0.988 3, RSD 为 0.45%。

2.3 地黄不同提取部位二阶导数谱差异分析:中药是一种复杂的混合物体系,其用药的整体性就是其各化学组分协同作用的整体体现,不同的化学部位有不同药理药效,自然也有其相应不同的特征谱图。见图 1、2。生地黄随提取部位化学极性的变化,其二阶导数谱也发生相应的变化,且呈规律性,提取部位化学极性越弱,非极性化合物成分的量越高,谱图特征峰强度及特征性也越强。相反,在相对应的提取部位药渣的二阶导数谱中,其谱图特征峰强度及特征性则随提取部位化学极性的降低而减弱,如次甲基 CH_2 的 $\pm 2850\text{ cm}^{-1}$ 特征峰的变化,在水提部位二阶导数谱中几乎没有,而在对应的水提部位药渣的二

阶导数谱中,谱图的 $\pm 2850\text{ cm}^{-1}$ 特征峰强度及其特征性极强。

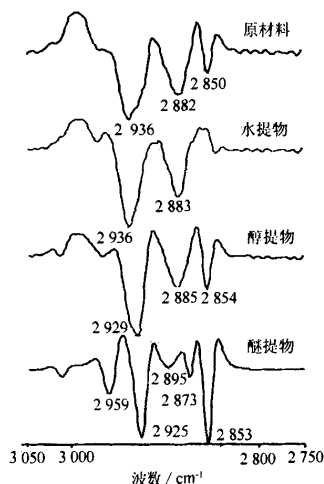


图 1 地黄不同提取部位二阶导数谱

Fig. 1 Second derivative spectra of various extract parts from *Radix Rehmanniae*

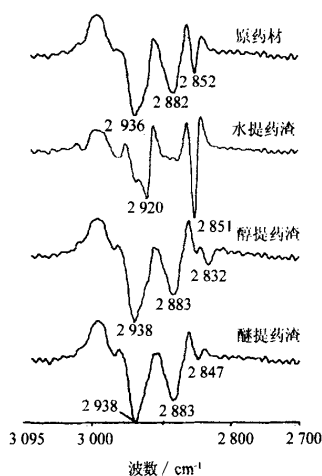


图 2 地黄不同提取部位药渣二阶导数谱

Fig. 2 Second derivative spectra of various extract parts from *Radix Rehmanniae* residue

2.4 地黄不同炮制时间所得炮制品的二阶导数谱变化分析:中药炮制本身是一项制药技术,很是讲究“火候”,“凡药制造,贵在适中,不及则功效难求,太过则气味反失”;红外光谱技术,从分子水平快速、无损检测,宏观分析谱图特征峰变化规律,用整体的直观的红外光谱图(或其二阶导数谱)来量化(数字化)传统的经验标准。酒炖地黄 3 个不同时间样品在 $855\sim730\text{ cm}^{-1}$ 的二阶导数谱见图 3。加黄酒未炖与

炮制 20 h 的地黄比较, 差异是 832 cm^{-1} 峰逐渐变弱且高波段移至 836 cm^{-1} , 820 cm^{-1} 峰明显增, 770

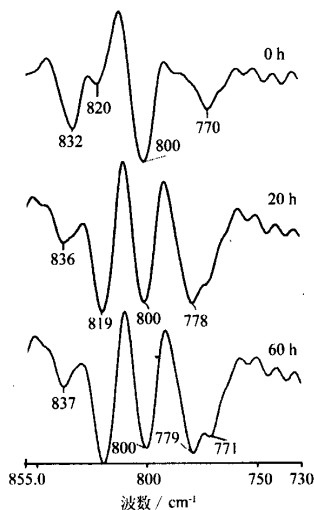


图 3 熟地黄不同炮制时间的二阶导数谱
Fig. 3 Second derivative spectra of Prepared Radix Rehmanniae processed for different times

cm^{-1} 峰减弱并高波段移至 778 cm^{-1} , 并与 819 cm^{-1} 峰、 800 cm^{-1} 峰一并成强度相当的一组三强峰。炮制 20 h 与炮制 60 h 的样品相比, 主要是 778 cm^{-1} 峰逐渐出现 771 cm^{-1} 一特征化的小肩峰。以此, 可以用地黄炮制 20 h 来量化(数字化)熟地黄传统的经验标准: “黑如漆, 甜如饴”; 以加黄酒未炮与炮制 60 h 分别来量化传统的经验炮制理论: “不及则功效难求, 太过则气味反失”。

3 结论

傅立叶红外光谱二阶导数谱法在地黄及其不同提取部位、炮制品的鉴定应用中具有明显的专属性和特征性。综合以上方法学考察和实例分析, 可以看出, 红外光谱二阶导数谱在中药复杂混合物体系中应用的优势明显, 凸现其专属性、特征性强的特点必将在中药的药源开发、品质优劣、真伪鉴别及制剂工艺流程的质量控制等发挥重要的作用。

Reference:

- [1] Sun S Q, Zhou Q, Qing Z. The Two-Dimensional Relevant Infrared Spectrum of Chinese Materia Medica (中药二维相关红外光谱鉴定图集) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003.

大孔吸附树脂分离纯化菟丝子黄酮的研究

吴 春, 陈林林

(哈尔滨商业大学 化学中心, 黑龙江 哈尔滨 150076)

菟丝子别名黄丝、黄藤子、豆寄生, 为旋花科菟丝子属植物菟丝子 *Cuscuta chinensis* Lam. 的干燥成熟种子, 含有黄酮等多种生物活性物质。菟丝子黄酮的提取方法通常采用有机溶剂萃取法, 但所得粗提物黄酮的量较低。为提高黄酮类化合物的质量分数, 本实验选择大孔吸附树脂对菟丝子黄酮进行纯化, 为吸附树脂分离纯化菟丝子中的黄酮类化合物提供实验依据。

1 仪器与材料

SHZ-A 水浴恒温振荡器, 上海跃进医疗器械厂; 瑞士普利塞斯 XT4200C 型天平; 721 分光光度计, 上海精密科学仪器有限公司。

菟丝子黄酮由南方小粒菟丝子提取所得^[1]。

AB-8、D-101、H-103、NKA-9、S-8、X-5 型大孔

吸附树脂, 南开大学化工厂; 芦丁, 中国医药(集团)上海化学试剂公司; 其他试剂均为分析纯试剂。

2 方法与结果

2.1 菟丝子总黄酮的测定

2.1.1 标准曲线的绘制: 准确称取芦丁对照品(105℃干燥至恒重)适量于 100 mL 烧杯中, 用 30% 乙醇溶液溶解后转移至 250 mL 量瓶中, 加 30% 乙醇至刻度, 配成 0.317 6 mg/mL 的对照品溶液。

准确吸取对照品溶液 1.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00 mL 分别置于 25 mL 量瓶中。用 30% 的乙醇补充至 12.5 mL, 加入 1 mL NaNO_2 (5%) 摇匀, 放置 5 min 后加入 1 mL $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (10%), 6 min 后再加入 5 mL 1 mol/L NaOH 溶液, 混匀, 用 30% 乙醇稀释至刻度。10 min 后以试剂空白为参比, 于 500

收稿日期: 2006-02-03

基金项目: 黑龙江省自然科学基金重点项目(ZJY04-08)

作者简介: 吴 春(1962—), 女, 天津人, 教授, 硕士生导师, 1988 年获东北师范大学化学系理学硕士学位, 先后主持黑龙江省自然科学基金等多项, 发表论文 40 余篇, 主要从事天然产物研究与开发。 Tel: (0451)84852147 E-mail: wuchun 2005@sohu.com