

红外光谱法快速鉴别郁金、莪术、姜黄配方颗粒

冯彩霞¹, 田伟^{2,3}, 甄亚钦^{2,3}, 修宪⁴, 李军山³, 牛丽颖^{2,3*}

1. 石家庄市第五医院, 河北 石家庄 050021

2. 河北中医学院, 河北 石家庄 050091

3. 河北省中药配方颗粒工程技术研究中心, 河北 石家庄 050091

4. 石家庄市第二医院, 河北 石家庄 050051

摘要: 目的 建立快速鉴别郁金、莪术、姜黄配方颗粒的红外光谱方法。方法 采用红外光谱结合二阶导数光谱及二维相关光谱法分析郁金、莪术和姜黄配方颗粒光谱特征。结果 不同配方颗粒二阶导数光谱在800~1 800 cm⁻¹范围内差异较大, 二维相关光谱图差异明显。结论 通过比较红外光谱图、二阶导数光谱图及二维相关光谱图, 可以准确、快速鉴别郁金、莪术、姜黄配方颗粒。

关键词: 红外光谱法; 导数光谱; 二维光谱; 配方颗粒

中图分类号: R927 文献标志码: A 文章编号: 1674-6376 (2019) 10-1995-06

DOI: 10.7501/j.issn.1674-6376.2019.10.014

Identification of *Curcumae Radix*, *Curcuame Rhizoma* and *Curcumae Longae Rhizoma* Formula Granules by FT-IR

FENG Caixia¹, TIAN Wei^{2,3}, ZHEN Yaqin^{2,3}, XIU Xian⁴, LI Junshan³, NIU Liying^{2,3}

1. The Fifth Hospital of Shijiazhuang, Shijiazhuang 050021, China

2. Hebei University of Chinese Medicine, Shijiazhuang 050091, China

3. Hebei TCM Formula Granule Engineering & Technology Research Center, Shijiazhuang 050091, China

4. The Second Hospital of Shijiazhuang, Shijiazhuang 050051, China

Abstract: Objective To establish a rapid FT-IR method for identifying 3 Formula Granules of *Curcumae Radix*, *Curcuame Rhizoma* and *Curcumae Longae Rhizoma*. **Methods** FT-IR corresponding second derivative spectra and two-dimensional correlation spectroscopy were applied to analyze the spectral characteristic of *Curcumae Radix*, *Curcuame Rhizoma* and *Curcumae Longae Rhizoma* Formula Granules. **Results** The second derivative spectra of different Formula Granules were significantly different in the range of 800 — 1 800 cm⁻¹, and the two-dimensional correlation spectra were significantly different. **Conclusions** By comparing the infrared spectra, second derivative spectra and two-dimensional correlation spectroscopy of different products. It can be identified rapidly and accurately of *Curcumae Radix*, *Curcuame Rhizoma* and *Curcumae Longae Rhizoma* Formula Granules.

Key words: infrared spectrum; second derivative spectrum; two-dimensional correlation spectroscopy; Formula Granules

郁金、莪术、姜黄都是常用的传统中药材,均来源于姜科姜黄属植物。郁金为姜科植物温郁金 *Curcuma wenyujin* Y. H. Chen et C. Ling、姜黄 *Curcuma longa* L.、广西莪术 *Curcuma kwangsiensis* S. G. Lee et C. F. Liang 或蓬莪术 *Curcuma phaeocaulis* Val. 的干燥块根; 莪术为姜科植物蓬莪术 *Curcuma*

phaeocaulis Val.、广西莪术 *Curcuma kwangsiensis* S. G. Lee et C. F. Liang 或温郁金 *Curcuma wenyujin* Y. H. Chen et C. Ling 的干燥根茎; 姜黄为姜科植物姜黄 *Curcuma longa* L. 的干燥根茎。虽然它们在形态、性状、成分、功效及作用方面有某些相似之处,但由于来源及药用部位不同,使得三者之间存在明显的

收稿日期: 2019-07-12

基金项目: 石家庄市科技支撑计划(171461293)

第一作者: 冯彩霞,女,高级工程师,硕士,研究方向为新药开发。Tel: (0311)85925636 E-mail: fern_yange@163.com

*通信作者: 牛丽颖,女,教授,研究方向为中药质量控制与中药药效物质基础。Tel: (0311)89926548 E-mail: hebeichina@163.com

差异。配方颗粒是以符合炮制规范的单味中药饮片为原料,经现代工艺提取、浓缩、干燥、制粒而成的纯中药产品,其性味、归经、功效、成分与原中药饮片基本一致,具有服用量小、卫生安全、携带保存方便等特点,但是颜色相近,失去传统饮片外形,难以区别。如何准确区分同科不同属同一用药部位、同科同属不同用药部位药材的配方颗粒,是用药安全的有力保障。因此本次研究针对此现象进行探讨,以便快速鉴别郁金、莪术、姜黄配方颗粒。

红外光谱具有特征性强、取样量小、简便迅速、准确等特点,各国药典都将红外光谱作为药物鉴别的主要方法^[1-4],结合二阶导数更可以对差异细微的红外图谱进行鉴别。中药配方颗粒质量控制研究较多的是质量标准研究及工艺研究,近红外光谱法快速测定的论文亦多有报道^[5-7],但中红外研究的报道相对较少,本研究采用一维光谱、二阶导数光谱及二维相关图谱,对郁金、莪术、姜黄配方颗粒进行研究,结果三者的光谱图差异明显,可以快速鉴别3种配方颗粒,为失去传统饮片外形的配方颗粒提供鉴别方法,为临床用药提供质量保障。本研究中郁金配方颗粒、莪术配方颗粒药材基原均为温郁金 *Curcuma wenyujin* Y.H. Chen et C.Ling,姜黄配方颗粒药材基原为姜黄 *Curcuma Longa* L.。

1 仪器与材料

1.1 仪器

Spectrum 100 型傅里叶变换红外光谱仪(Perkin Elmer 公司),DTGS 检测器,二维相关分析软件(清华大学);Specac Atlas 系列 15tons 手动压片机(英国)。

1.2 材料

样品为神威药业集团有限公司生产的郁金配方颗粒(16041121 等 6 批)、莪术配方颗粒(16101321 等 6 批)、姜黄配方颗粒(16042311 等 6 批),按质量标准检测符合规定;溴化钾(KBr,光谱纯)。

2 方法与结果

2.1 样品制备

取样品粉末(过 9 号筛)约 5 mg 与 200 mg 溴化钾(120 °C 干燥 4 h)混合,置玛瑙研钵中研匀,加入压片模具内,用 6~10 t 压力进行压片,压片时间 2~4 min,取出,测定。每个样品平行取样 5 次进行测定,求其平均光谱。

2.2 仪器参数

光谱范围为 400~4 000 cm^{-1} ;DTGS 检测器;光谱分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描次数 16 次。扫描实时扣除

空气中 H_2O 和 CO_2 的干扰。

2.3 化学模式识别

采用 Perkin Elmer 公司的 Spectrum 软件,红外光谱以 9 点平滑并通过纵坐标归一化处理后进行图谱分析;二阶导数谱选择 13 点平滑,获得各个样品的红外二阶导数光谱图;二维相关图谱:将不同中药饮片的配方颗粒红外图谱进行基线校正处理,导入二维相关分析软件,即可获得不同波段的二维相关红外光谱图。

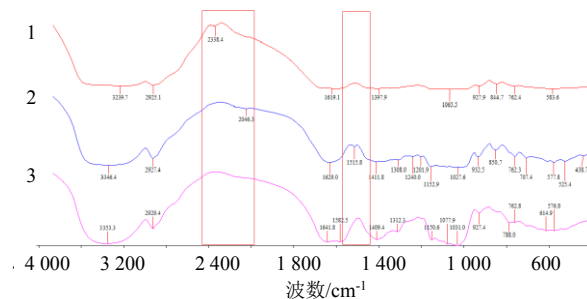
2.4 方法学考察

2.4.1 精密度试验 取同一批颗粒,压片,连续测定 6 次,分别计算谱图与其平均谱图之间的相似度为:0.992 6、0.993 2、0.992 9、0.991 1、0.996 3、0.989 8, $\text{RSD}=0.20\%$,表明仪器的精密度良好。

2.4.2 重复性试验 取同一批颗粒,压片,平行测定 6 次,分别计算谱图与其平均谱图之间的相似度为:0.988 9、0.992 5、0.991 6、0.987 2、0.993 4、0.986 1, $\text{RSD}=0.28\%$,表明方法重复性良好。

2.2 结果

2.2.1 3 种配方颗粒的红外光谱分析 比较三者红外图谱,从整体上有很多相似的特征,但从峰数、峰型、峰位各方面均差异较大,说明同科不同属同一用药部位、同科同属不同用药部位制成的配方颗粒化学成分差异较大,详见图 1、表 1。



1-莪术配方颗粒;2-姜黄配方颗粒;3-郁金配方颗粒
1- *Curcume Rhizoma* Formula Granules; 2- *Curcuma Longae Rhizoma* Formula Granules; 3- *Curcuma Radix* Formula Granules
图 1 3 种配方颗粒红外图谱

Fig.1 FT-IR spectrum of three kinds Formula Granules

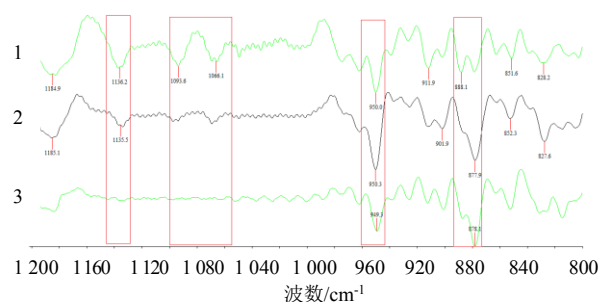
2.2.2 3 种配方颗粒的二阶导数光谱分析 因来源或用药部位不同,3 种配方颗粒在特征谱区域 800~1 200 cm^{-1} 的二阶导数光谱存在一定的差异,对三者进行宏观对比。详见图 2、3、4,表 2、3、4。

2.2.3 3 种配方颗粒的二维光谱分析 二维相关红外图谱的实验方案,即将一定形式的微扰作用在样品体系上使样品激发,产生红外吸收光谱的动态变化。然后对随时间变化的红外信号进行数学上的

Table 1 Statistics for FT-IR characteristic peaks of 3 Formula Granules

品名	3 300 cm ⁻¹	2 927 cm ⁻¹	2 338 cm ⁻¹	2 046 cm ⁻¹	1 620 cm ⁻¹	1 515 cm ⁻¹	1 410 cm ⁻¹	1 160-1 320 cm ⁻¹	1 020-1 153 cm ⁻¹	520-933 cm ⁻¹
莪术	3 239.7	++	+	—	1 619	—	1 397.9	1 个	1 065	4 个峰
姜黄	3 346.4	++	—	+	1 629	+	1 411.8	3 个	1 152、1 027	6 个峰
郁金	3 353.3	++	—	—	1 641、1 582	—	1 409.4	2 个	1 150、1 077、1 031	5 个峰

++ refers to the absorption intensity of characteristic peaks at or near a specific wave number; + refers to the characteristic peak at or near a specific wave number; — refers to weak or no absorption of characteristic peaks at or near a specific wave number



1- *Curcuame Rhizoma* Formula Granules; 2- *Curcumae Longae Rhizoma* Formula Granules; 3- *Curcumae Radix* Formula Granules

图2 3种配方颗粒二阶导数光谱(800~1 200 cm⁻¹)

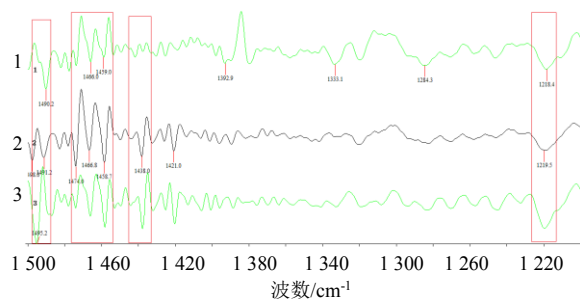
Fig 2 The second derivative spectra of 3 Formula Granules (800 — 1 200 cm^{-1})

表2 3种配方颗粒二阶导数光谱特征峰统计(800~1200 cm⁻¹)

Table 2 The statistics for characteristic peaks of second derivative spectra of 3 Formula Granules (800 — 1 200 cm⁻¹)

品名	950 cm ⁻¹	911 cm ⁻¹	878 cm ⁻¹	828 cm ⁻¹
郁金	++	++	+	++
姜黄	+++	+	+++	++
莪术	++	+	+++	+

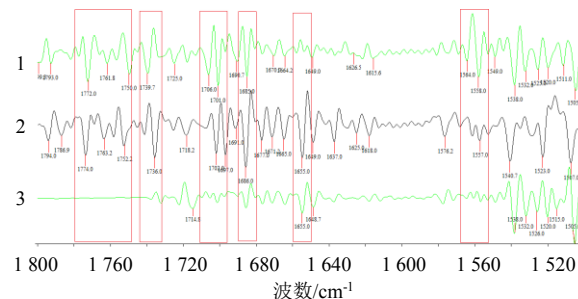
++ refers to the absorption intensity of characteristic peaks at or near a specific wave number; + refers to the characteristic peak at or near a specific wave number; — refers to weak or no absorption of characteristic peaks at or near a specific wave number



1- *Curcume Rhizoma* Formula Granules; 2- *Curcuae Longae Rhizoma* Formula Granules; 3- *Curcuae Radix* Formula Granules

图3 3种配方颗粒二阶导数光谱(1 200~1 500 cm⁻¹)

Fig. 3 The second derivative spectra of 3 Formula Granules (1 200 — 1 500 cm^{-1})



1- *Curcuame Rhizoma* Formula Granules; 2- *Curcumae Longae Rhizoma* Formula Granules; 3- *Curcumae Radix* Formula Granules

图4 3种配方颗粒二阶导数光谱 (1 500 ~ 1 800 cm^{-1})

Fig 4 The second derivative spectra of 3 Formula Granules (1 500 — 1 800 cm^{-1})

表3 3种配方颗粒二阶导数光谱特征峰统计(1 200 ~ 1 500 cm^{-1})Table 3 The statistics for characteristic peaks of second derivative spectra of 3 Formula Granules(1 200 — 1 500 cm^{-1})

品名	1 490 cm^{-1}	1 474 cm^{-1}	1 466 cm^{-1}	1 459 cm^{-1}	1 438 cm^{-1}	1 218 cm^{-1}
郁金	+++	+	+	+	+	+++
姜黄	++	+++	++	+++	++	+++
莪术	1495+++	+	+	++	++	++

++此处指特定波数处或者波数范围内附近的特征峰吸收强;+此处指特定波数处或者波数范围内附近的特征峰;—此处指特定波数处或者波数范围内附近的特征峰吸收弱或无

++ refers to the absorption intensity of characteristic peaks at or near a specific wave number; + refers to the characteristic peak at or near a specific wave number; — refers to weak or no absorption of characteristic peaks at or near a specific wave number

表4 3种配方颗粒二阶导数光谱特征峰统计(1 500 ~ 1 800 cm^{-1})Table 4 The statistics for characteristic peaks of second derivative spectra of 3 Formula Granules (1 500 — 1 800 cm^{-1})

品名	1 770 cm^{-1}	1 737 cm^{-1}	1 715 cm^{-1}	1 686 cm^{-1}	1 655 cm^{-1}	1 649 cm^{-1}	1 540 cm^{-1}	1 505 cm^{-1}
郁金	+++	+++	+	++	—	++	+++	+++
姜黄	+++	+++	++	+++	+++	++	+++	+++
莪术	—	—	++	+	+++	++	+++	+++

++此处指特定波数处或者波数范围内附近的特征峰吸收强;+此处指特定波数处或者波数范围内附近的特征峰;—此处指特定波数处或者波数范围内附近的特征峰吸收弱或无

++ refers to the absorption intensity of characteristic peaks at or near a specific wave number; + refers to the characteristic peak at or near a specific wave number; — refers to weak or no absorption of characteristic peaks at or near a specific wave number

相关分析,产生二维相关红外光谱。广义二维相关谱的概念是将外部微扰拓展到能导致光谱信号变化的任何形式,例如温度、浓度、样品成分等。在红外光谱中,观察到的动态谱的典型变化包括吸收强度的变化、吸收峰的位移等等。对这些动态谱进行简单的数学处理(主要是数学上的相关分析),就可以获得二维相关谱图。

选取 800~1 800 cm^{-1} 波段范围,对 3 种配方颗

粒进行二维相关红外图谱分析。见图 5、6、7。左边为同步二维平面相关图,右边为同步立体相关图。深色相关强度等高线为正相关峰,浅色相关强度等高线为负相关峰。同步相关峰代表以暴露时间为变量的红外光谱中的基团振动峰取向结构一致的行为。同步相关图中,主对角线上自相关峰的出现表明所对应的振动峰随着暴露时间的进程而变化。3 种配方颗粒相关峰位置、强度有明显差别,见表 5。

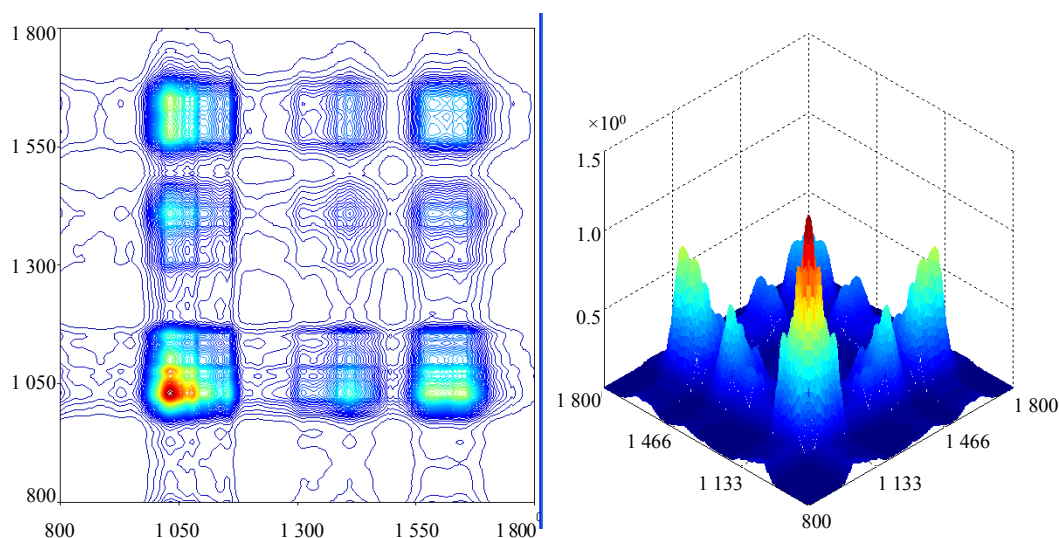


图5 郁金配方颗粒二维相关光谱

Fig. 5 2D correlation IR of *Curcumae Radix* Formula Granules

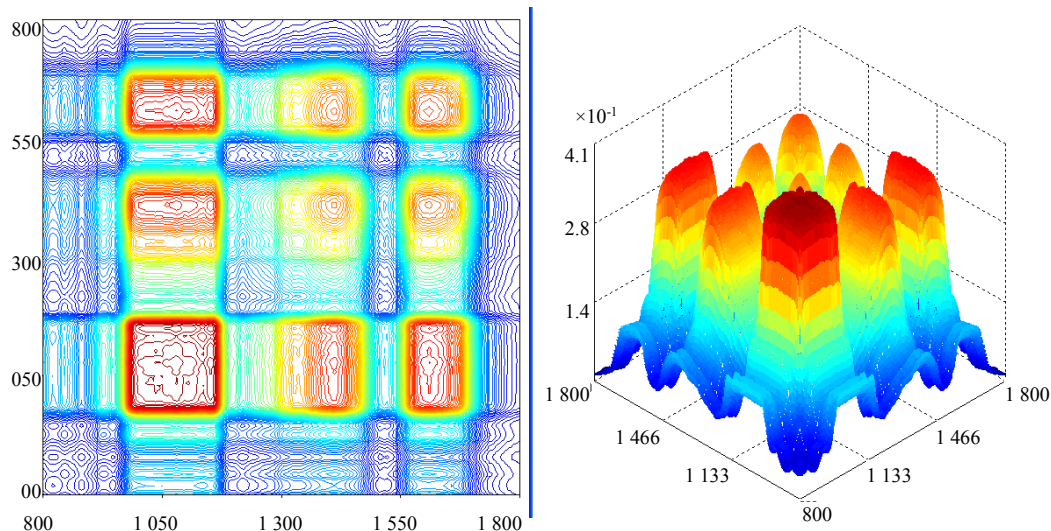


图6 莪术配方颗粒二维光谱

Fig. 6 2D correlation IR of *Curcume Rhizoma* Formula Granules

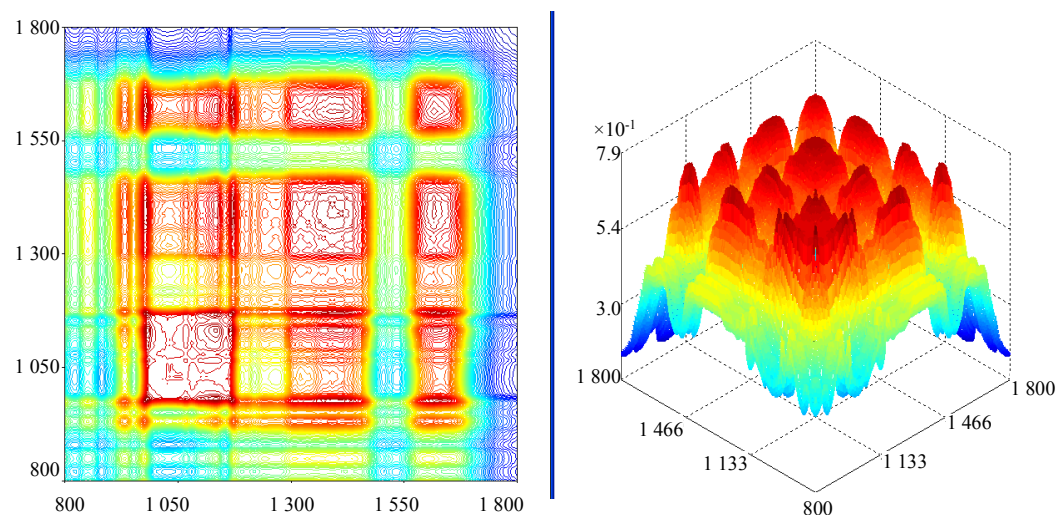


图7 姜黄配方颗粒二维光谱

Fig. 7 2D correlation IR of *Curcumae Longae Rhizoma* Formula Granules

表5 3种配方颗粒相关峰统计

Table 5 The statistics for characteristic peaks of 3 Formula Granules

品种	相关峰/cm ⁻¹
郁金	1 032、1 137、1 411、1 614、1 645
莪术	1 078、1 218、1 411、1 610
姜黄	880、933、1 081、1 131、1 216、1 393、1 518、1 615

3 讨论

采用红外光谱三级宏观指纹分析技术对神威药业生产的3种配方颗粒进行了研究,样品具有明显的红外指纹特征,由红外结果直观分析可知,莪术配方颗粒在2 338 cm⁻¹处有较强吸收,姜黄配方颗粒在2 046 cm⁻¹处有较强吸收,而郁金配方颗粒在这

两处均无较强吸收;由二阶导数光谱结果可知,在800~1 200 cm⁻¹波段,莪术配方颗粒有1处较强吸收,姜黄配方颗粒有2处较强吸收,而郁金配方颗粒无较强吸收;在1 200~1 500 cm⁻¹波段,莪术配方颗粒有1处较强吸收,姜黄配方颗粒有3处较强吸收,郁金配方颗粒有2处较强吸收;在1 500~1 800 cm⁻¹波段,莪术配方颗粒有2处较强吸收,姜黄配方颗粒有6处较强吸收,郁金配方颗粒有4处较强吸收;由二维光谱结果可知,莪术配方颗粒有4处较强吸收,姜黄配方颗粒有8处较强吸收,郁金配方颗粒有1处较强吸收,所有结果均表明同科不同属同一用药部位、同科同属不同用药部位制成的配方颗粒化学成分差异较大,为鉴别3种配方颗粒提供辅助参考。

参考文献

- [1] 张岳, 罗文汇, 孙冬梅. 红外光谱技术在中药配方颗粒中的研究进展 [J]. 中医药导报, 2014, 20(2): 99-101.
- [2] 郭昊, 杜伟锋, 曹岗. 红外光谱技术在中药炮制研究中的应用 [J]. 中成药, 2013, 35(4): 819-822.
- [3] 李真, 周立红, 叶正良, 等. 红外光谱技术在中药质量控制中的应用进展 [J]. 药物评价研究, 2016, 39(3): 463-468.
- [4] Sun S Q, Chen J B, Zhou Q, et al. Application of mid-infrared spectroscopy in the quality control of traditional Chinese medicines [J]. Planta Med, 2010, 76(17): 1987-1996.
- [5] 李真, 周立红, 叶正良, 等. 近红外光谱分析技术在药物质量分析中的应用进展 [J]. 药物评价研究, 2016, 39(4): 686-692.
- [6] 袁晓明. 近红外光谱在线监测技术在中药制剂分析中的应用 [J]. 海峡药学, 2017, 29(10): 62-64.
- [7] 张清娜, 臧恒昌. 近红外光谱技术在中药领域的研究进展 [J]. 食品与药品, 2017, 19(4): 302-305.