

## 地榆及其炮制品地榆炭配方颗粒红外快速鉴别

王 相<sup>1, 2, 3</sup>, 范帅帅<sup>1</sup>, 高 乐<sup>1, 2, 3</sup>, 李军山<sup>4</sup>, 牛丽颖<sup>1, 2, 3\*</sup>

1. 河北中医学院, 河北 石家庄 050091

2. 河北省中药配方颗粒工程技术研究中心, 河北 石家庄 050091

3. 河北省高校中药配方颗粒应用技术研发中心, 河北 石家庄 050091

4. 神威药业集团有限公司, 河北 石家庄 051430

**摘 要:** **目的** 建立快速鉴别地榆及其炮制品地榆炭配方颗粒的红外方法。**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地榆及其炮制品配方颗粒的光谱特征。**结果** 地榆与炮制品配方颗粒的红外光谱基本相似, 仅在 2 932、1 041、918、760  $\text{cm}^{-1}$  处位置变化; 二阶导数光谱在 1 200~1 800  $\text{cm}^{-1}$  差异较大, 二维相关光谱图差异明显。**结论** 通过比较地榆及其炮制品红外光谱图、二阶导数光谱图及二维相关光谱图, 可以准确、快速鉴别地榆及其炮制品地榆炭配方颗粒。

**关键词:** 红外光谱法; 导数光谱; 二维光谱; 地榆; 配方颗粒

中图分类号: R917 文献标志码: A 文章编号: 1674-6376 (2018) 11-2000-05

DOI: 10.7501/j.issn.1674-6376.2018.11.012

## Rapid identification of different processed products of *Sanguisorbae Radix* Formula Granules by FTIR

WANG Xiang<sup>1,2,3</sup>, FAN Shuaishuai<sup>1</sup>, GAO Le<sup>1,2,3</sup>, LI Junshan<sup>4</sup>, NIU Liying<sup>1,2,3</sup>

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

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

3. TCM Formula Granule Research Center of Hebei Province University, Shijiazhuang 050091, China

4. Shineway Pharmaceutical Group Ltd., Shijiazhuang 051430, China

**Abstract:** **Objective** To establish a rapid FTIR method for identifying of different processed products of *Sanguisorbae Radix* Formula Granules. **Methods** Different processed products of *Sanguisorbae Radix* Formula Granules were researched by infrared, second derivative spectra and two-dimensional correlation spectroscopy. **Results** The infrared spectra of two formula granules were similar, while the position of the peaks were different in 2 932, 1 041, 918, 760  $\text{cm}^{-1}$ . In second derivative spectra, the intensity, shape and position of the peaks were different in the range of 1 200—1 800  $\text{cm}^{-1}$ . Two-dimensional correlation spectroscopy were obvious difference. **Conclusion** By comparing the infrared spectra, second derivative spectra and two-dimensional correlation spectroscopy of different processed products. It can be identified rapidly and accurately of different processed products of *Sanguisorbae Radix* Formula Granules.

**Key words:** infrared spectrum; second derivative spectrum; two-dimensional correlation spectroscopy; *Sanguisorbae Radix*; Formula Granules.

地榆为蔷薇科植物地榆 *Sanguisorba officinalis* L. 或长叶地榆 *Sanguisorba officinalis* L. var. *longifolia* (Bert.) Yü et Li 的干燥根<sup>[1]</sup>。具有凉血止血、解毒敛疮等作用, 用于便血、痔血、血痢、崩漏、水火烫伤、痈肿疮毒。中药配方颗粒由于失去了传

统饮片的外形, 难以区别, 因此如何正确区分地榆各炮制品的配方颗粒, 是保证用药安全的前提。本研究针对此问题进行探索, 以便快速区别地榆不同炮制品配方颗粒。

红外光谱具有快速检测、准确等特点, 各国药

收稿日期: 2018-05-06

基金项目: 河北省高等学校科学技术研究重点项目(ZD2015001); 河北省中医药管理局科研计划项目(2017013)

第一作者: 王 相, 女, 助理实验师, 研究方向为中药质量控制。

\*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: niuliyingy@163.com

典也将其作为药物鉴别的主要方法<sup>[2]</sup>,结合二阶导数便可以对差异细微的谱图进行区分<sup>[3]</sup>。中药配方颗粒质量控制方面的研究大多集中于质量标准及工艺<sup>[4-6]</sup>等方面,近红外快速鉴别亦多有报道<sup>[7-9]</sup>,但中红外研究相对较少,本研究采用一维光谱、二阶导数光谱及二维相关图谱,比较地榆、地榆炭配方颗粒红外光谱图,可以快速区分地榆与炮制品配方颗粒,为其提供鉴别方法,也为地榆与炮制品配方颗粒的临床用药提供安全保障。

## 1 材料与仪器

### 1.1 材料

样品为神威药业集团有限公司生产的地榆配方颗粒(1608211等10批)、地榆炭配方颗粒(1607311等10批),经薄层色谱法鉴别及含量测定符合规定。

### 1.2 仪器

红外光谱仪为Perkin Elmer公司生产的Spectrum 100型傅里叶变换红外光谱仪,光谱范围为4 000~400 cm<sup>-1</sup>;DTGS检测器;光谱分辨率为4 cm<sup>-1</sup>,扫描次数16次。扫描实时扣除H<sub>2</sub>O和CO<sub>2</sub>的干扰。采用清华大学设计的TD2二维相关分析软件(二维相关红外光谱的概念由Isao Noda等在20世纪80年代后期创立),对系列红外光谱进行分析,获取二维相关红外图谱。

## 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℃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4 000~400 cm<sup>-1</sup>;DTGS检测器;光谱分辨率为4 cm<sup>-1</sup>,扫描次数16次。扫描实时扣除H<sub>2</sub>O和CO<sub>2</sub>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:将不同炮制品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,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

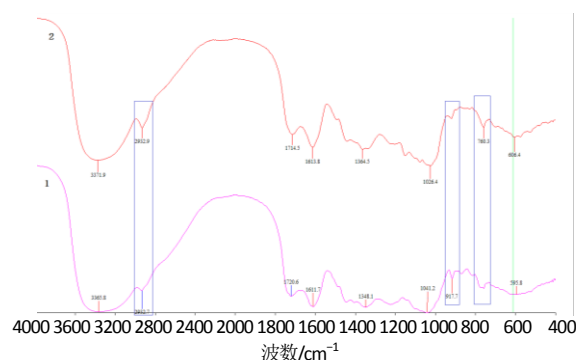
定6次,分别计算谱图与其平均谱图之间的相似度为0.992 1、0.990 7、0.989 3、0.993 7、0.996 5、0.989 8, RSD=0.27%,表明仪器的精密度良好。

**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0.989 6、0.991 6、0.983 1、0.985 4、0.981 3、0.992 8, RSD=0.48%,表明方法重复性良好。

**2.4.3 相似度分析** 10批地榆配方颗粒红外光谱图与其平均图谱之间的相似度为0.991 2、0.992 6、0.991 3、0.989 1、0.991 1、0.991 2、0.996 1、0.991 6、0.989 6、0.993 6, RSD为0.20%;10批地榆炭配方颗粒红外光谱图与其平均图谱之间的相似度为0.990 9、0.990 1、0.989 1、0.994 0、0.988 9、0.989 1、0.993 6、0.990 3、0.992 9、0.996 9, RSD为0.27%。

## 2.5 结果分析

**2.5.1 地榆与炮制品配方颗粒的红外光谱分析** 地榆及其炮制品配方颗粒中的主要成分在红外光谱中都有对应的吸收峰。从整体上看,不同炮制品配方颗粒的红外光谱有许多共同的特征<sup>[10-11]</sup>,由于炮制方法的不同,相应的化学成分也发生了一定的变化,不同样品的红外图谱具有不同的特征,吸收峰的强度、位置等均存在差异性。地榆炭配方颗粒在2 932 cm<sup>-1</sup>及760 cm<sup>-1</sup>吸收峰强度比地榆配方颗粒变大,而在918 cm<sup>-1</sup>吸收峰强度变小,可能是炮制过程中地榆的化学成分发生了变化,见图1。

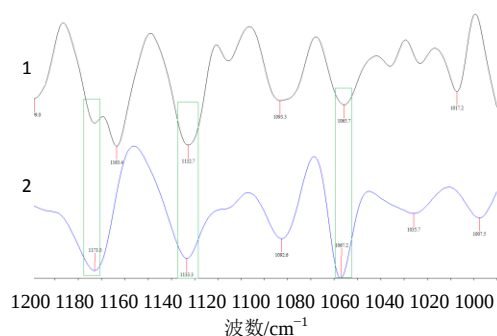


1-地榆配方颗粒;2-地榆炭配方颗粒  
1-Sanguisorbae Radix Formula Granules 2-Formula Granules of charred Sanguisorbae Radix by baking

图1 地榆、地榆炭红外图谱

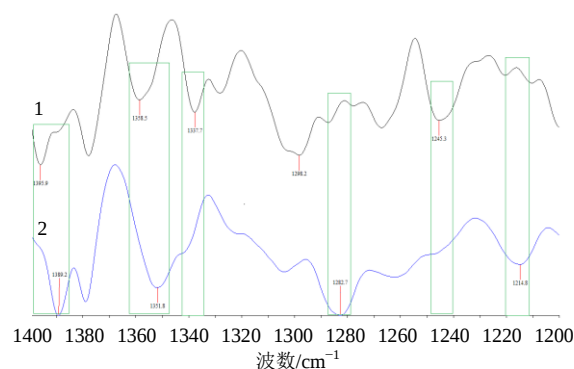
Fig. 1 Infrared spectrum of different processed products of Sanguisorbae Radix Formula Granules

**2.5.2 地榆、地榆炭配方颗粒的二阶导数光谱分析** 因炮制方法的不同,地榆、地榆炭配方颗粒在1 200~800 cm<sup>-1</sup>的二阶导数光谱存在一定的差异。详见图2~4和表1~3。



1 地榆配方颗粒 2 地榆炭配方颗粒  
1-*Sanguisorbae Radix* Formula Granules 2-Formula Granules of charred *Sanguisorbae Radix* by baking

图2 地榆、地榆炭二阶导数光谱(1 200~1 000 cm<sup>-1</sup>)  
Fig. 2 Second derivative spectra of different processed products of *Sanguisorbae radix* Formula Granules(1 200—1 000 cm<sup>-1</sup>)



1-地榆配方颗粒;2-地榆炭配方颗粒  
1-*Sanguisorbae Radix* Formula Granules 2-Formula Granules of charred *Sanguisorbae Radix* by baking

图3 地榆、地榆炭二阶导数光谱(1 400~1 200 cm<sup>-1</sup>)  
Fig. 3 Second derivative spectra of different processed products of *Sanguisorbae radix* Formula Granules (1 400—1 200 cm<sup>-1</sup>)

表1 地榆、地榆炭二阶导数光谱统计(1 200~1 000 cm<sup>-1</sup>)

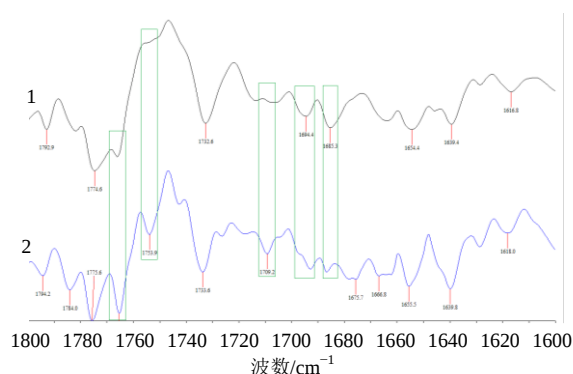
Table 1 Two order derivative spectral statistics of different processed products of *Sanguisorbae radix* Formula Granules(1 200—1 000 cm<sup>-1</sup>)

| 品种      | 1 173±2<br>cm <sup>-1</sup> | 1 163±2<br>cm <sup>-1</sup> | 1 133±2<br>cm <sup>-1</sup> | 1 093±2<br>cm <sup>-1</sup> | 1 066±2<br>cm <sup>-1</sup> | 1 035±2<br>cm <sup>-1</sup> | 1 017±2<br>cm <sup>-1</sup> | 1 007±2<br>cm <sup>-1</sup> |
|---------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 地榆配方颗粒  | +                           | ++                          | ++                          | ++                          | ++                          | —                           | ++                          | —                           |
| 地榆炭配方颗粒 | +++                         | —                           | ++                          | ++                          | +++                         | +                           | —                           | +                           |

表2 地榆、地榆炭二阶导数光谱统计(1 400~1 200 cm<sup>-1</sup>)

Table 2 Two order derivative spectral statistics of different processed products of *Sanguisorbae radix* (1 400—1 200 cm<sup>-1</sup>)

| 品种      | 1 385~1 400<br>cm <sup>-1</sup> | 1 350~1 360<br>cm <sup>-1</sup> | 1 337±2 cm <sup>-1</sup> | 1 298±2 cm <sup>-1</sup> | 1 282±2 cm <sup>-1</sup> | 1 245±2 cm <sup>-1</sup> | 1 215±2 cm <sup>-1</sup> |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 地榆配方颗粒  | 1 395.9                         | 1 358.5                         | ++                       | +                        | —                        | ++                       | —                        |
| 地榆炭配方颗粒 | 1 389.2                         | 1 351.8                         | —                        | —                        | +++                      | —                        | +                        |



1 地榆配方颗粒 2 地榆炭配方颗粒  
1-*Sanguisorbae Radix* Formula Granules 2-Formula Granules of charred *Sanguisorbae Radix* by baking

图4 地榆、地榆炭二阶导数光谱(1 800~1 600 cm<sup>-1</sup>)  
Fig. 4 Second derivative spectra of different processed products of *Sanguisorbae radix* Formula Granules (1 800—1 600 cm<sup>-1</sup>)

**2.5.3 地榆、地榆炭配方颗粒的二维光谱分析** 使用清华大学二维光谱分析软件,选取1 800~1 000 cm<sup>-1</sup>波段,对地榆不同炮制品配方颗粒进行二维相关红外图谱分析<sup>[12-13]</sup>。地榆配方颗粒在1 720.3、1 586.4、1 449.6、1 425.8 cm<sup>-1</sup>处有吸收峰,其中1 449.6 cm<sup>-1</sup>处最大;地榆炭配方颗粒在1 583.5、1 560.7、1 523.4、1 280.2 cm<sup>-1</sup>处有吸收峰,其中1 583.5 cm<sup>-1</sup>处最大。见图5。

### 3 讨论

采用现代红外光谱技术对中药材及炮制品配方颗粒进行鉴别具有样品用量少、不破坏样品;环保安全、方法简便快速等优势。

炒炭,是将干净药材或饮片置热锅内,用武火炒至表面焦黑色、内部焦黄色或至规定程度时,喷淋清水少许,熄灭火星,取出,晾干的炮制方法。武

表3 地榆、地榆炭二阶导数光谱统计(1 800 ~ 1 600  $\text{cm}^{-1}$ )

Table 3 Two order derivative spectral statistics of different processed products of *Sanguisorbae radix* Formula Granules (1 800—1 600  $\text{cm}^{-1}$ )

| 品种      | 1 793±2<br>$\text{cm}^{-1}$ | 1 784±2<br>$\text{cm}^{-1}$ | 1 775±2<br>$\text{cm}^{-1}$ | 1 765±2<br>$\text{cm}^{-1}$ | 1 753±2<br>$\text{cm}^{-1}$ | 1 733±2<br>$\text{cm}^{-1}$ | 1 709±2<br>$\text{cm}^{-1}$ | 1 709±2<br>$\text{cm}^{-1}$ | 1 685±2<br>$\text{cm}^{-1}$ |
|---------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 地榆配方颗粒  | +                           | +                           | ++                          | +                           | —                           | ++                          | —                           | —                           | ++                          |
| 地榆炭配方颗粒 | +                           | ++                          | +++                         | +++                         | +                           | ++                          | +                           | +                           | +                           |

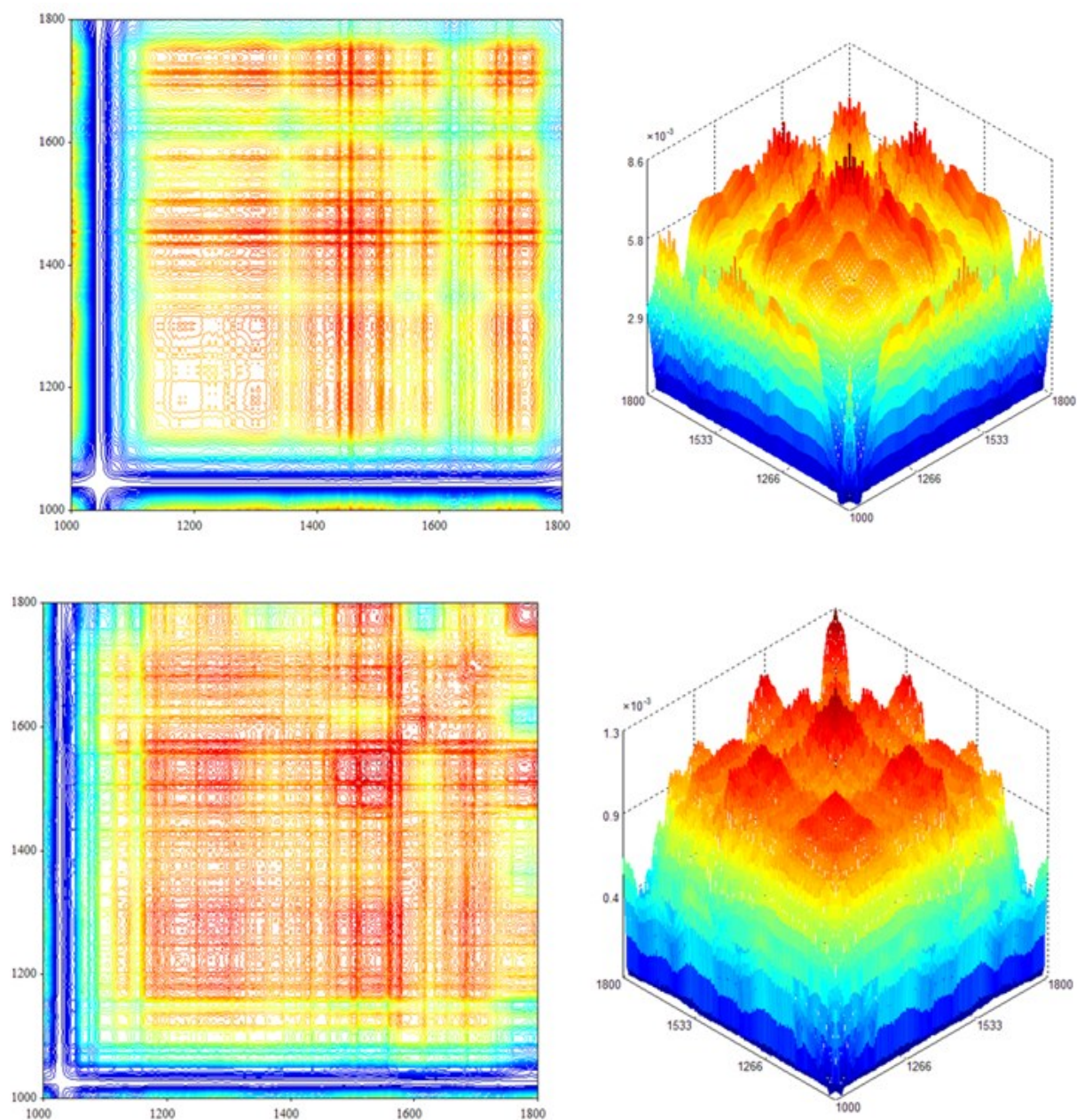


图5 地榆(A)及地榆炭(B)配方颗粒二维光谱图

Fig. 5 2D correlation IR of different processed products of *Sanguisorbae radix* Formula Granules

火的温度要求是110℃及以上。高温对地榆中三萜类成分、黄酮类成分均有影响<sup>[14]</sup>,鞣质在210~215℃时容易分解。研究表明,地榆在260℃炒制11

min时会生成新物质地榆皂苷Z,以其含量作为地榆炭炒指标进行炭炒工艺研究<sup>[15]</sup>。鞣质的红外特征峰<sup>[16]</sup>为1 659、1 569、1 168、989  $\text{cm}^{-1}$ ,地榆配方颗粒

与地榆炭配方颗粒红外研究中,在 $918\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰强度变小,可能是因为部分鞣质经高温破坏造成 $918\text{ cm}^{-1}$ 处鞣质特征吸收峰强度变小; $2932\text{ cm}^{-1}$ 为 $-\text{CH}_2-$ 在高波段的伸缩振动吸收峰, $760\text{ cm}^{-1}$ 为 $-\text{C}=\text{C}-$ 在低波段的弯曲振动峰,炒炭后生成新物质地榆皂苷元Z为三萜类物质, $-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{C}=\text{C}-$ 的吸收较未炮制的地榆较强,因此造成地榆炭配方颗粒在 $2932\text{ cm}^{-1}$ 及 $760\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰强度比地榆配方颗粒变大。

中药配方颗粒已经失去了传统药材与饮片的外观性状,很难从产品外观直接快速鉴别不同炮制品。应用红外光谱分析技术对地榆不同炮制品配方颗粒进行研究发现,样品具有明显的红外特征图谱,借助二阶导数光谱及二维光谱图,可以明显区分各炮制品,为鉴别地榆及其炮制品配方颗粒及现代饮片的配方颗粒提供了思路及参考依据。

#### 参考文献

- [1] 中国药典[S].一部.2015.
- [2] 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.
- [3] Liu H X, Sun S Q, Lv G H, et al. Study on Angelica and its different extracts by Fourier transform infrared spectroscopy and two-dimensional correlation IR spectroscopy [J]. Spectro Acta Part A, 2006, 64: 321.
- [4] 潘银莲,郑晓英,谭颖仪,等.炒芥子配方颗粒质量标准研究[J].中国药师,2016,19(10):1863-1865.
- [5] 甄兰敏,李军山,姜海,等.牛蒡子配方颗粒的质量标准研究[J].中国药房,2015,26(18):2532-2534.
- [6] 张美,熊瑞,崔园园,等.星点设计-响应面法联合正交试验优化配方颗粒平胃散的提取工艺[J].中华中医药杂志,2016,31(12):5307-5311.
- [7] 李军山,陈钟,彭新华,等.杜仲不同炮制品配方颗粒的红外快速鉴别[J].河北工业科技,2016,33(6):503-508.
- [8] 刘黎峰,梁洁,肖雪,等.近红外光谱法快速测定当归提取过程中阿魏酸含量[J].中草药,2016,38(12):2623-2625.
- [9] 高晗,李军山,郝鹏彬,等.近红外光谱法快速测定侧柏叶配方颗粒槲皮苷含量[J].中国现代中药,2015,17(7):722-725.
- [10] 申云霞,赵艳丽,张霁,等.滇龙胆不同炮制品的傅里叶红外光谱鉴别[J].光谱学与光谱分析,2016,36(5):1369-1373.
- [11] 陈影,刘慧,李普玲,等.黄芩不同炮制饮片的红外光谱特征分析[J].中国实验方剂学杂志,2015,21(22):77-81.
- [12] 李豫,马芳,夏雪,等.艾草与一枝黄花的红外光谱三级鉴别[J].光谱学与光谱分析,2016,36(10):141-142.
- [13] 黄冬兰,郭会时,陈小康,等.三七及其伪品二维相关红外光谱法的研究鉴别[J].光谱学与光谱分析,2016,36(10):25-26.
- [14] 戴衍朋,袁振海,石典花,等.地榆炮制前后化学成分变化[C].中华中医药学会中药炮制会议分会2009年学术研讨会论文集,398-400.
- [15] 戴衍朋,孙立立,夏红旻,等.HPLC测定不同炮制程度地榆炭中地榆皂苷元Z的含量[J].中国药学杂志,2011,46(5):395-396.
- [16] 武晓丹.仙鹤草红外光谱分析及其鞣质抗肿瘤作用研究[D].哈尔滨:东北林业大学,2017.