

差热分析法鉴定贝母类中药材的研究

程存归, 刘幸海*

(浙江师范大学化学与生命科学学院, 浙江 金华 321004)

贝母类中药材种类很多,《中华人民共和国药典》2000 年版一部收载的有百合科植物川贝母 *Fritillaria cirrhosa* D. Don、百合科植物平贝母 *F. ussuriensis* Maxim.、百合科植物伊贝母 *F. pallidiflora* Schrenk 及百合科植物浙贝母 *F. thunbergii* Miq.^[1],《卫生部药品标准》中药材第一册还收载了百合科植物湖北贝母 *F. hupehensis* Hsiao et K. C. Hsia^[2],这 5 种均为正品。而川贝母包括百合科植物川贝母 *F. cirrhosa* D. Don、暗紫贝母 *F. unibracteata* Hsiao et K. C. Hsia、甘肃贝母 *F. przewalskii* Maxim. ex Batal、棱砂贝母 *F. delavayi* Franch 等的鳞茎。伊贝母又分为百合科植物新疆贝母 *F. walujewii* Regel 和伊犁贝母 *F. pallidiflora* Schrenk。根据功能与主治在临床上则分为两大类:川贝母与浙贝母。川贝母类包括川贝母、平贝母及伊贝母,均具清热润肺止咳之功,用于肺热燥咳、干咳少痰、阴虚劳嗽、咯痰带血。浙贝母类包括浙贝母及湖北贝母,均具清热化痰、止咳、开郁散结之功,用于热痰咳嗽、肺痈、乳痈、瘰癧、痰核。故贝母类不可随意代用或混用。近年来在药材市场上出现了不少非正品^[3],商品药材变得十分混乱,由于它们在外观形态上有相似之处,且同一品种因产地不同性状上也有些变异,因此采用性状鉴别、显微鉴别及理化鉴别^[1,4],鉴定起来相对较为困难。中药质量研究涉及多方面、多学科的综合性研究课题,只有采用各种近代仪器的现代鉴别技术,才能保证中药的质量安全可靠^[5]。

差热分析法 (Differential Thermal Analysis, DTA) 是在程序控制温度下,测定物质的质量和温度关系的一种技术。只要受检物质受热时发生质量变化,就能用差热分析法来研究其变化过程。差热分析已广泛应用于化学、药物、生物化学、石油、航天、环保等领域中。本实验采用差热分析法对贝母类药材及其伪品进行了分析研究,以期寻找鉴别该类植

物中药材的热谱信息。

1 材料与方法

1.1 仪器:瑞士 Mettler 公司 851°型 TGA/SDTA (热重/同步差热) 分析仪, STARe 操作软件, 玛瑙研钵, METTLER TOLDO 公司生产的 AB204—N 型电子分析天平, $d=0.0001\text{ g}$ 。

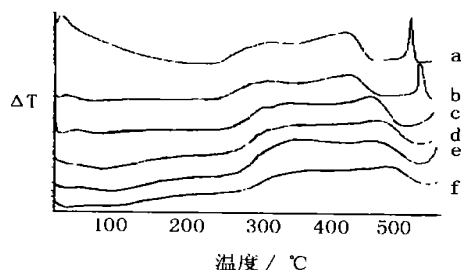
1.2 材料:见表 1。

1.3 方法:每次实验样品用量为 3 mg ,在玛瑙研钵上研磨成 200 目左右,置于铝质坩锅中,按实验条件程序升温,分别对样品进行热谱扫描,每个样品重复 2 次。

实验条件:差热量程 $\pm 5\text{ }\mu\text{V}$; 升温速率 $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$; 升温范围 $30\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 550\text{ }^{\circ}\text{C}$; 气氛为静态空气; 参比物为空坩锅。

2 结果与讨论

2.1 升温速率对差热图谱的影响:本实验以浙贝母为例,采用不同的升温速率测定了浙贝母的差热图谱,结果见图 1。



a-5 °C/min b-10 °C/min c-20 °C/min
d-30 °C/min e-40 °C/min f-50 °C/min

图 1 不同升温速率对差热图谱的影响

Fig 1 Effect on DTA atlas in different calefactive rate

从图 1 可以看出,当升温速率 5 和 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时,差热图谱峰形相似,吸热及放热的数据相同;而升温速率为 20 至 $50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时,差热图谱峰形相似。说明温度对差热图谱峰形有影响。由于升温速率 $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 具有代表性,故实验时均采用升温速

* 收稿日期:2003-04-21

基金项目:浙江省自然科学基金资助项目 (301468)

作者简介:程存归(1960—),男,浙江师范大学化学与生命科学学院副教授,主要从事波谱分析及中药鉴定的教学与科研工作。

Tel: (0579) 2326826 E-mail: chengcg123@sina.com

* 浙江师范大学化学与生命科学学院化学专业 2000 级学生

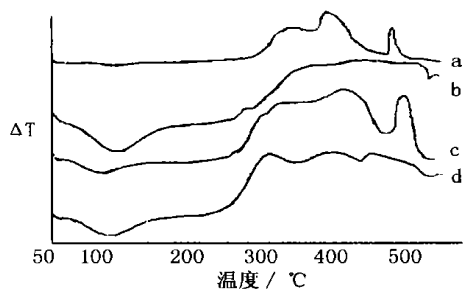
表 1 贝母类中药材来源和产地

Table 1 Origin of species from *Fritillaria* L.

编 号	名 称	来 源	鉴定人	采购时间	拉丁名
1	平贝母(百合科)	中国药品生物制品检定所	张 继	2002-05-16	<i>Fritillaria ussuriensis</i> Maxim.
2	川贝母	中国药品生物制品检定所	张 继	2002-05-16	<i>F. cirrhosa</i> D. Don
3	暗紫贝母	中国药品生物制品检定所	张 继	2002-05-16	<i>F. unibracteata</i> Hsiao et K. C. Hsia
4	甘肃贝母	中国药品生物制品检定所	张 继	2002-05-16	<i>F. przewalskii</i> Maxim. ex Batal
5	梭砂贝母	中国药品生物制品检定所	张 继	2002-05-16	<i>F. delavayi</i> Franch.
6	新疆贝母	中国药品生物制品检定所	张 继	2002-05-16	<i>F. walujewii</i> Regel
7	伊犁贝母	中国药品生物制品检定所	张 继	2002-05-16	<i>F. pallidiflora</i> Schrenk
8	湖北贝母	中国药品生物制品检定所	张 继	2002-05-16	<i>F. hupehensis</i> Hsiao et K. C. Hsia
9	浙贝	金华市药检所	李冰岚	2002-02-08	<i>F. thunbergii</i> Miq.
10	珠贝	金华市药检所	李冰岚	2002-02-08	<i>F. thunbergii</i> Miq.
11	象贝	金华市药检所	李冰岚	2002-02-08	<i>F. thunbergii</i> Miq. var. <i>chekiangensis</i> Hsiao et K. C. Hsia
12	东贝	金华市药检所	李冰岚	2002-02-08	<i>F. thunbergii</i> Miq.
13	皖贝母	中国药品生物制品检定所	张 继	2002-05-16	<i>F. anhuiensis</i> S. C. Chen et S. F. Yin
14	米贝母	中国药品生物制品检定所	张 继	2002-05-16	<i>F. davidii</i> Franch.
15	彭泽贝母	中国药品生物制品检定所	张 继	2002-05-16	<i>F. monantha</i> Migo.
16	一轮贝母	中国药品生物制品检定所	张 继	2002-05-16	<i>F. maximowiczii</i> Freyn
17	土贝母	中国药品生物制品检定所	张 继	2002-05-16	<i>Bolbostemma paniculatum</i> (Maxim.) Franquit
18	老鸦瓣	中国药品生物制品检定所	张 继	2002-05-16	<i>Tulipa edulis</i> Baker

率 20 °C/min。

2.2 川贝母类的比较: 图 2 为川贝母、暗紫贝母、甘肃贝母及梭砂贝母的差热图谱。曲线纵坐标为试样与参比物的温度差 (ΔT), 向上表示放热反应, 向下表示吸热反应。



a-川贝母 b-暗紫贝母 c-甘肃贝母 d-梭砂贝母
a-*F. cirrhosa* b-*F. unibracteata*
c-*F. przewalskii* d-*F. delavayi*

图 2 川贝母类的差热图谱

Fig 2 DTA atlas of species from *F. ritillaria*

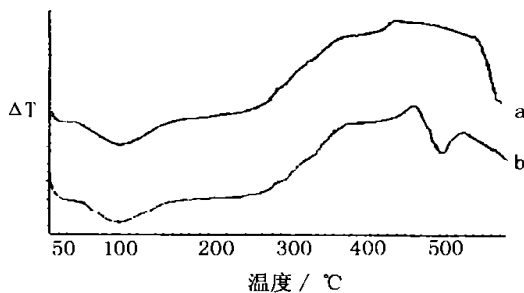
从图 2 峰形上或熔化的温度及吸热情况看, 川贝母与甘肃贝母比较相近, 暗紫贝母与梭砂贝母比较相近。

2.3 伊贝母的比较: 图 3 为伊贝母的差热图谱。

从图 3 可以发现, 新疆贝母与伊犁贝母的差热图谱较为相似, 所不同的是伊犁贝母在分解温度 (504.0 °C) 放热前有一个明显的吸热过程。

2.4 不同浙贝母的比较 图 4 为浙贝母的差热图谱。

从图 4 中可以发现, 由于大贝和珠贝是生长时间长短所造成的, 差热图谱则有所不同; 象贝是浙贝母的一种, 故差热图谱峰形相似, 但吸热及放热的温

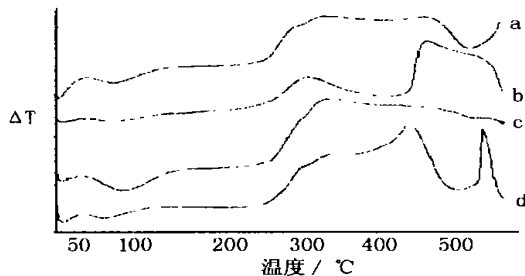


a-新疆贝母 b-伊犁贝母

a-*F. walujewii* b-*F. pallidiflora*

图 3 伊贝母的差热图谱

Fig 3 DTA atlas of *F. pallidiflora*



a-浙贝母 b-珠贝 c-象贝 d-东贝

a-*F. thunbergii* b-*F. thunbergii* c-*F. thunbergii*

d-*F. thunbergii* var. *chekiangensis*

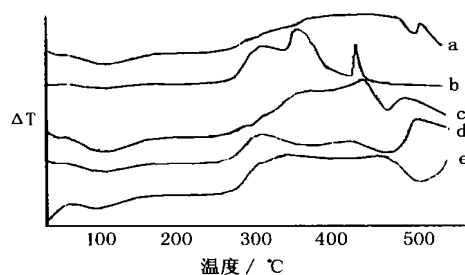
图 4 浙贝母的差热图谱

Fig 4 DTA atlas of *F. thunbergii*

度则有所差异; 东贝是浙贝母的变种^[7], 其差热图谱峰形与川贝母和甘肃贝母相似。

2.5 不同贝母的比较: 图 5 为贝母的差热图谱。

从图 5 中可以看出, 平贝母和伊贝母较为相似, 而湖北贝母和浙贝母则有相似之处。

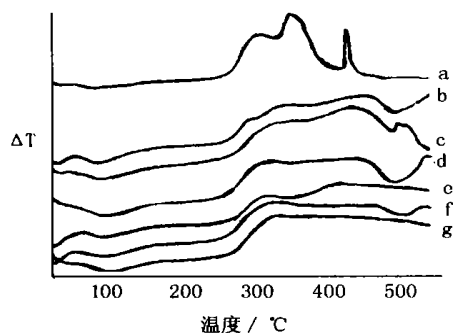


a-平贝母 b-川贝母 c-伊贝母 d-湖北贝母 e-浙贝母
a-*F. ussuriensis* b-*F. cirrhosa* c-*F. pallidiflora*
d-*F. hupehensis* e-*F. thunbergii*

图5 贝母的差热图谱

Fig 5 DTA atlas of species from *Fritillaria* L.

2.6 贝母与伪品的差热图谱比较: 本实验以川贝母为例, 与伪品的差热图谱进行了比较, 结果见图6。



a-川贝母 b-皖贝母 c-米贝母 d-彭泽贝母
e-一轮贝母 f-土贝母 g-老鸦瓣
a-*F. cirrhosa* b-*F. anhuiensis* c-*F. davidii* d-*F. monantha*
e-*F. maximowiczii* f-*Bolbostemmal paniculatum* g-*Tulipa edulis*

图6 贝母与伪品的差热图谱

Fig 6 DTA atlas of species from *Fritillaria* L. and its adulterant

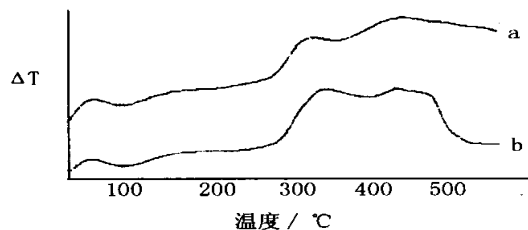
从图6中可以看出, 贝母与伪品峰形和吸热及放热数据均有较大不同。

2.7 一轮贝母不同产地的比较: 图7为一轮贝母的差热图谱。

从图7可以看出, 一轮贝母在不同产地的差热图谱中温度与质量的变化数据相差不大, 特别是在低温时几乎相同, 但分解的曲线形状则有所差异。

3 结论

3.1 由于差热分析法的实验过程中所发生的现象是比较复杂的, 当物质受热后可以发生物理变化(晶型转变、熔融、升华和吸附等)和化学变化(脱水、分解、氧化和还原等), 由实验所得到的曲线表明



a-山东 b-内蒙古

a-Shandong b-Neimenggu

图7 一轮贝母的差热图谱

Fig 7 DTA atlas of *F. maximowiczii*

了物质在受热时其质量随温度(或时间)变化的情况。而曲线能显示出物质随温度升高所产生的玻璃化转变、结晶、熔融、氧化和分解等过程, 所以差热分析法专属性强。与薄层色谱等法比较, 差热分析法有样品用量少、不用溶剂、图谱易懂、快速简便等特点。

3.2 所收集的样品包括了绝大部分的贝母类中药材, 而且收集了大多数的伪品, 包括不同产地及不同采收时间的样品, 差热分析法研究表明, 同是贝母类中药材, 但差热图谱曲线则有所不同, 而与伪品之间的差别则更大。差热图谱曲线反映了中药材在受热时其质量随温度变化的情况, 可以作为鉴别不同来源、不同品种中药材的方法。

3.3 在实验中发现, 同一样品进行重复试验时, 重复性好。本法具有简便、快速、专属性强等优点, 是一种有效的检测中药材的方法, 值得推广使用。

References:

- [1] Ch P (中国药典) [S]. 2000 ed.
- [2] Drug Standard of Ministry of Public Health of PRC (Traditional Chinese Medicinal Materials, Book 1) (卫生部药品标准, 中药材第一册) [S]. 1991.
- [3] National for the Control of Pharmaceutical and Biological Products, State Drug Administration, P. R. China, Guangdong Institute for Drug Control. Identification of Pictorial Handbook of Chinese Medicinal Materials (中国中药材真伪鉴别图典 1) [M]. Book 1. Guangzhou: Guangdong Science and Technology Press, 1999.
- [4] Tang S B, Tang X P. Property identification of *Fritillaria* Bulbs [J]. *Chin Med Mater* (中药材), 2002, 25(5): 321.
- [5] Sun S Q, Du D G, Liang X Y, et al. A rapid method for distinguishing the different *Ganoderma lucidum* products by Fourier transform spectroscopy [J]. *Chin J Anal Chem* (分析化学), 2001, 29(3): 309.
- [6] Wei J Z, Chen B X. Drug Thermal Analysis Atlas (药物热分析图谱) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001.
- [7] Li B L, Chen Z L, Zhu K et al. Identification of *Fritillaria thunbergii* Miq. var. *chejiangensis* Hsiao et K. C. Hsia [J]. *J Chin Med Mater* (中药材), 1999, 22(1): 16.