

FTIR 用于不同商品等级鹿茸的品质评价*

□唐慧英 (中国人民解放军 302 医院全军中药研究所 北京 100039
江西中医学院现代中药制剂教育部重点实验室 南昌 330004)

鄢丹** (中国人民解放军 302 医院全军中药研究所 北京 100039)

武彦文 (北京市理化分析测试中心 北京 100089)

张少峰 (中国人民解放军 302 医院全军中药研究所 北京 100039
江西中医学院现代中药制剂教育部重点实验室 南昌 330004)

李寒冰 肖小河** (中国人民解放军 302 医院全军中药研究所 北京 100039)

刘荣华 (江西中医学院现代中药制剂教育部重点实验室 南昌 330004)

摘要:采用傅立叶变换红外光谱法(FTIR)结合二阶导数技术对不同商品等级鹿茸的品质差异进行了研究。结果表明,鹿茸的特征峰主要为 2926, 2855, 1746, 1656, 1549, 1030 cm^{-1} 等吸收峰,它们分别代表脂类、氨基酸和多糖等主要成分。一等品鹿茸片中某些含亚甲基较多的酯类、氨基酸、蛋白质类成分含量较高,二等品所含的糖类物质比较多,三等品由于骨化程度相对较大,几种成分的含量都相对较低。本文运用 FTIR 从宏观整体的角度方便快捷、准确有效地实现了对不同商品等级鹿茸的品质评价,为类似药材的品质评价提供了参考。

关键词:傅里叶变换红外光谱 鹿茸 商品等级 品质评价

鹿茸为脊索动物门哺乳纲鹿科的动物梅花鹿 *Cervus Nippon Temminck* 或马鹿 *Cervus elaphus Linnaeus* 的雄鹿未骨化密生茸毛的幼角,作为药用,始载于《神农本草经》,具有壮肾阳,益精血,强筋骨,调冲任,托疮毒等作用,是我国传统名贵中药之一。目前对其鉴别主要是通过看、尝、嗅、试等对外观、质地、横断面、味等进行评价,简便易行、应用较广,但易受评判

标准本身的不确定性和主观经验感知的影响,缺乏现代科技支撑。加之目前市场上有相当数量的鹿茸以片、粉末等非原形态存在,有的经加工处理原有性状特征早已不复存在(如胶、霜、制剂等),使得质控难度进一步加大^①。尤其是依据传统鉴定技术难以实现对于差别较小的不同商品等级鹿茸的品质分析,因此为了保证鹿茸的质量稳定、可控、有效,迫切需要建立一种客观、有效、易推广的检测方法对其进行品质评价。

傅里叶变换红外光谱法(FTIR)无需样品提取分

收稿日期: 2008-12-24

修回日期: 2009-03-23

* 国家自然科学基金委员会杰出青年科学基金项目(30625042):中药鉴定学,负责人:肖小河;国家自然科学基金项目(30873385):基于生物效价检测的角类动物药品品质评价方法的研究,负责人:鄢丹。

** 联系人:肖小河,本刊编委,博士生导师,主要研究方向:中药品质-药性评价与新药开发研究,E-mail:pharmacy302@126.com;鄢丹,博士研究生,主要研究方向:中药质量控制方法研究,E-mail:yid277@126.com。

[World Science and Technology/Modernization of Traditional Chinese Medicine and Materia Medica] 283

离,即可获得宏观整体信息,能达到快捷、有效的分析检测目的。近年来,FTIR 在中药研究中的应用受到了越来越多的关注。药材中所含化学成分不同、各成分含量的比例不同,就会导致红外图谱的差异,凭借红外光谱的这些特征差异,即“宏观指纹性”,可以用来识别中药的真伪、品质的优劣,大量的研究也证明了该法的可行性^[2-5]。本文选择市售不同商品等级鹿茸片为研究对象,运用 FTIR 测定了三种商品等级样品的红外光谱,通过对它们红外光谱的峰位、相对峰强的对比分析,进一步推出它们可能含有的化学成分及其含量,并从整体上分析鉴别了鹿茸商品等级与鹿茸化学成分(即红外指纹特征谱)的关系。

一、实验部分

1. 材料与预处理

鹿茸(*Cornu Cervi Pantotrichum*)片购自北京同仁堂吉林人参有限责任公司,经解放军第三〇二医院全军中药研究所肖小河研究员鉴定为正品。将药材干燥、粉碎过 80 目筛,分别取粉末少量与溴化钾按 1:2 混合,研磨均匀后压片,放入红外光谱仪中测定。

2. 实验过程与数据处理

采用美国 Thermo Fisher 公司生产的 Nicolet 型傅里叶变换红外光谱仪,DTGS 检测器扫描获得红外谱图,光谱范围为 4000 ~ 400 cm^{-1} ;光谱分辨率 4 cm^{-1} ,扫描信号累加次数为 32 次,扫描时扣除了水和二氧化碳的干扰;二阶导数谱是取原始谱图各点的二阶导数,以 13 点平滑处理获得(见图 1,表 1)。

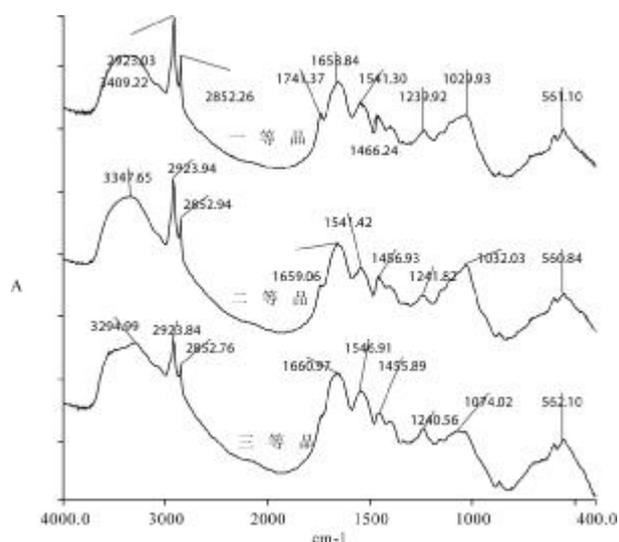


图 1 三种不同商品等级鹿茸的 FTIR 谱图

Table 1 The assignments of FTIR spectra of Pilose Antler

Band (cm^{-1})	Main attribution	Vibration mode
3300	N-H,O-H	ν
2925	-CH ₂	ν_{as}
2850	-CH ₂	ν_{s}
1741	酯键 C=O	ν
1650	酰胺 I 带 C=O	ν
1540	酰胺 II 带 N-H,C-N	ν
1447	-C-CH ₃ -	δ_{as}
1370,1380	-C-CH ₃ -	δ_{s}
1030	OH	γ

二、结果与讨论

1. 三种商品等级鹿茸的 FTIR 谱图共有峰比较

三种不同商品等级鹿茸的 FTIR 谱图见图 1,表 1 为该范围内鹿茸红外谱图的主要红外吸收峰指认。经过对比发现它们的峰形相似,三样品均在 2923,2852,1741,1650,1540,1240,1074,561 cm^{-1} 附近有吸收峰,说明三种样品中含有相似的化学组分。在 2925,2854 cm^{-1} 附近的亚甲基吸收峰,其强度前者大于后者,结合 1746 cm^{-1} 处脂类物质的吸收峰,说明含有脂肪和有生物活性的酯类成分,同时在 2925,2854 cm^{-1} 较强的吸收峰,可能是烃类、甾体和萜类次甲基和脂类物质中的亚甲基叠加所致。根据在 1658,1541 cm^{-1} 附近的酰胺 I 带和酰胺 II 带强吸收峰,附于相应的 3410 cm^{-1} 处的强而宽的 NH_2 反对称伸缩振动峰,说明它们含有大量的氨基酸、蛋白质类物质,另外在 1032,1074 cm^{-1} 处的振动峰为鹿茸中糖类物质吸收峰^[6]。

2. 不同商品等级鹿茸的 FTIR 谱图分析

比较图 1 三种商品规格鹿茸的 FTIR 的光谱图,可以看出三种样品具有明显不同之处:

一等品鹿茸在 1466 cm^{-1} 处的 NH_3 有不对称变角振动吸收峰,二、三等品却在 1456 cm^{-1} 处,两者相差 10 cm^{-1} ,根据该峰可以将一等品与其它两种等级鹿茸加以区分;一、二等品在 1030 cm^{-1} 附近出现的吸收峰,在三等品中却出现在 1074 cm^{-1} ,两者之间相差 44 个波数,这说明三者化学成分上还是有不同之处。

鹿茸三个等级的样品在 2850~3400 cm^{-1} 范围内三个吸收峰变化明显:2923 cm^{-1} 振动峰是鹿茸的最高峰,在一等品中其强度明显高于两边的 3409 cm^{-1} 羟基振动峰和 2852 cm^{-1} 亚甲基振动峰,且

3409, 2852 cm^{-1} 两峰强度基本持平;而在鹿茸二等品中 2923 cm^{-1} 振动峰强度只是稍高于羟基峰,且 3347 cm^{-1} 峰高已超出 2852 cm^{-1} 峰高;在鹿茸三等品中 2823 cm^{-1} 峰强度进一步减弱,尤其是与 3294 cm^{-1} 峰比例已基本接近。

1740 cm^{-1} 附近出现的肩峰,经过对比,判断为酯键的特征吸收峰,结合三者均在 2925, 2850 cm^{-1} 附近的吸收峰,说明它们内部含有油脂类化合物。比较鹿茸不同商品等级在这几处峰的变化规律,不难发现峰高一等品>二等品>三等品,由峰强比推知一等品脂肪类化合物含量高,二等品比三等品稍多。

在 1000~1250 cm^{-1} 范围内有 1241, 1032 cm^{-1} 附近两个明显的振动峰。其中 1030 cm^{-1} 处峰位为糖类的特征吸收峰,1241 cm^{-1} 附近的峰为仲酰胺 C-N 伸缩振动峰,鹿茸一等品中 1030 cm^{-1} 振动峰明显高于 1239 cm^{-1} 振动峰。鹿茸二等品中 1030 cm^{-1} 振动峰强度进一步增强;而三等品中,1240 cm^{-1} 附近振动峰强度甚至稍高于 1030 cm^{-1} 处,推断:鹿茸二等品中糖类的含量相对较高,一等品次之,三等品最低。

所有这些充分说明,这三种商品等级鹿茸化学成分存在一定差异,另外,相同的化学成分,其含量也有不同。因此采用红外光谱宏观监测不同等级鹿茸药材的品质具有实际意义。

3. 二阶导数 FTIR 法分析

为进一步丰富和指认鹿茸三种商品等级的红外谱图,对图 1 中的 FTIR 谱图进行了二阶求导(图 2)。通过二阶导数谱图可以看出:在 1700~1000 cm^{-1} 范围内,鹿茸一等品中存在尖锐 1413, 1382, 1354, 1295, 1094, 1065, 1010 cm^{-1} 吸收峰,而在另外两种鹿茸中却几乎不存在;鹿茸二等品中存在较强的 1660, 1105, 1081 cm^{-1} 吸收峰。另外,一、二等品中存在三等品所不含有的 1028 cm^{-1} 吸收峰;一等品不出现二、三等品在 1304, 1105 cm^{-1} 的吸收峰。此外,三种等级鹿茸在 1545, 1525 cm^{-1} 附近酰胺 II 带导数峰形存在较大的差别。其中一等品在这两处的峰对称且较为尖锐;二等品只有在 1545 cm^{-1} 存在较为尖锐的吸收峰;三等品中 1545 cm^{-1} 吸收峰较钝,但在 1525 cm^{-1} 呈现尖锐吸收峰,说明不同商品等级鹿茸中所含氨基酸类物质有一定区别。

三、结 论

由于不同商品等级鹿茸之间的性状、显微特征

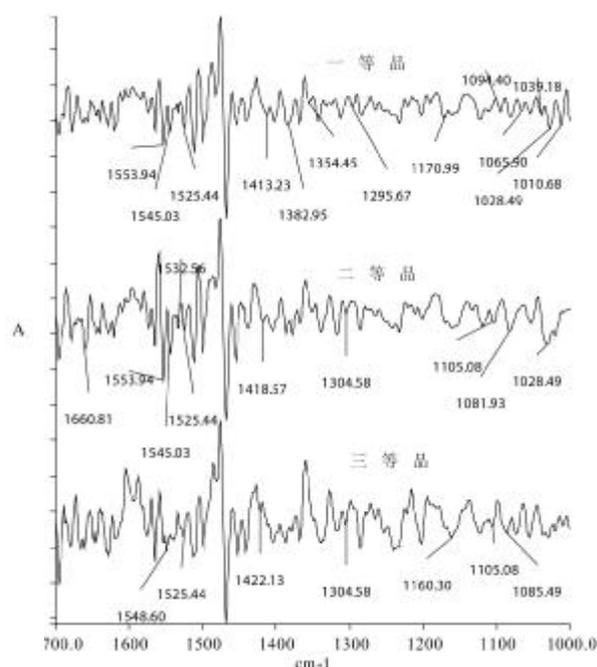


图 2 三种不同商品等级鹿茸的红外二阶导数谱图

非常相似,而化学分析大多是对共性成分(如氨基酸等)进行测定,难以建立其特异性指纹信息,也就难以根据这些条件对不同商品等级鹿茸进行品质评价,因此现行质控方法的实际意义并不显著^[7]。

应用 FTIR 结合二阶导数分析后,不同商品等级鹿茸的红外光谱图之间的差异就变得较明显。由于不同商品等级鹿茸所含化学成分及相对含量的差异,其红外光谱的吸收峰频率及强度也存在不同。另外,运用二阶导数谱进一步增强了特征吸收峰的分辨率,从而完成对不同商品等级鹿茸的品质评价:通过对蛋白质、氨基酸(1650, 1540 cm^{-1})、多糖(1035 cm^{-1})和油脂(2926, 2855, 1746 cm^{-1})等主要成分的吸收峰的分析可知,鹿茸中各有效成分含量:一等品>二等品>三等品。这说明:红外光谱法结合二阶导数技术,可以很好的表征鹿茸商品等级的差异。

本研究仅仅应用红外光谱分析手段对不同商品等级鹿茸的成分作一初步的分析,提供一种样品量少、快速的品质评价方法,要具体解决角类药中各微量成分,特别是生物活性成分的分析问题,还有待应用其它分析方法作更深入的研究。

参考文献

- 1 肖小河,王永炎.从热力学角度审视和研究中医药.国际生物信息与

- 中医药论丛.新加坡:新加坡医药卫生出版社.2004:74.
- 2 Chang-Jiang Zhang, Cun-Gui Cheng. Spectroscopy. 2008(22):371.
- 3 Peiqiang Yu. Spectroscopy. 2006(20): 229.
- 4 Liu H X, Sun S Q, Lv G H, et al. Vib. Spectroscopy. 2006, 40: 202.
- 5 Chen Y, Sorensen L K. Fresenius' J. Anal. Chem., 2000, 367 : 491.
- 6 苗明三, 李振国. 现代实用中药质量控制技术. 北京: 人民卫生出版社, 2000.
- 7 肖培根, 肖小河. 21 世纪与中药现代化. 中国中药杂志, 2000.25(2): 67.

Application of FTIR in Evaluating the Quality of Pilose Antler in Different Grades

Tang Huiying^{1,2}, Yan Dan¹, Wu Yanwen³, Zhang Shaofeng^{1,2}, Li Hanbing¹, Xiao Xiaohe¹, Liu Ronghua²

(1. PLA Institute of Chinese Materia Medica, 302 Hospital of PLA, Beijing 100039, China; 2. Key Laboratory of Modern Preparation of TCM, Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Ministry of Education, Nanchang 330004, China; 3. Beijing Center for Physical and Chemical Analysis, Beijing 100089, China)

Authors studied the quality of Pilose Antler in different commercial grades using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The study showed some differences between the Pilose Antlers in three different grades, mainly in protein absorption peaks, amino acid ($1650, 1540\text{cm}^{-1}$), amylase (1035cm^{-1}), and cerolein ($2926, 2855, 1746\text{cm}^{-1}$). Grade I Pilose Antler has registered the highest content of amino acid and cerolein, with Grade II having more amylase. Grade III Pilose Antler is lower in some components, compared with two others analytical results show that FTIR is a quick and accurate method for evaluating the quality of Pilose Antler animal cornu and similar drugs in different commercial grades.

Keywords: FTIR; Pilose antler; quality evaluation

(责任编辑:王 瑀, 责任译审:邹春申)