

金银花道地品与非道地品的 FTIR 光谱研究

赵花荣¹, 温树敏¹, 王晓燕¹, 褚素敏², 霍晓进³

1. 河北农业大学生命科学学院, 河北 保定 071001
2. 河北农业大学动物科技学院, 河北 保定 071001
3. 河北省安国市药材种植实验场, 河北 安国 071200

摘要 利用 FTIR 光谱法分析了四个不同产地金银花的红外光谱图, 对道地品(河南)和非道地品金银花进行了对比研究。结果表明, 由于产地不同, 其所含主要有效成分间的相对含量有所改变, 反映在 FTIR 谱图上的吸收峰频率和形状都有所差异。四川产金银花与道地品的谱图从波数和吸收峰形状上都有较明显的差异, 虽然山东产金银花与道地金银花齐名, 但红外谱图也稍有差异。河北与山东产金银花谱图基本一致。道地品在 $1\ 734\ \text{cm}^{-1}$ 处有一弱吸收, 山东、河北两地在各处几乎无吸收; 在 $1\ 522\ \text{cm}^{-1}$ 处, 道地品是一组弱小的吸收组峰, 其他产地的吸收峰为强度略强的独立峰或分裂峰; 在 $1\ 155\sim 1\ 045\ \text{cm}^{-1}$ 范围内, 道地品的峰形较尖窄, 山东、河北的吸收峰是较宽平的分裂峰。因此, 利用 FTIR 光谱法不仅能快速、准确地鉴别道地药材, 而且还可以用来监控药材的引种栽培, 优良品种的提纯复壮。

主题词 傅里叶变换红外光谱; 金银花; 道地药材

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2005)05-0705-03

我国地域辽阔, 中草药资源丰富, 药材品种繁多, 来源复杂。而中药材生产的地域性较强, 药物质量、产量和疗效与药材的产地有着密切关系, 长期的临床实践证明, 由于自然条件的不同, 各地所产药材其质量优劣也不一样, 并逐渐形成了“道地药材”的概念^[1, 2]。金银花为忍冬科植物忍冬 *Lonicera japonica* Thunb 的干燥花蕾或带初开的花, 主要产于河南、山东, 在全国各地都有分布, 以河南密县产者奉为道地药材, 习称“密银花”或“怀银花”, 山东产为“东银花”或“济银花”并与“密银花”齐名^[1, 2]。其主要含绿原酸、异绿原酸、挥发油、皂甙、鞣质、肌醇、乙酰碱、黄酮等有效成分。它具有清热解毒, 凉散风热作用^[1, 2]。

随着现代科学技术的发展, 我国已能对多种名贵或短缺药材进行异地引种栽培, 并不断取得成效, 这在很大程度上缓解了道地药材药源紧张的状况。重视中药产地与质量的关系, 强调道地药材的开发和利用, 对于保证中药的疗效, 起着十分重要的作用。药材鉴别是药物质量标准的核心, 是保证疗效和用药安全的关键, 利用红外光谱鉴别药材是人们常用的一种检测方法。本文利用 FTIR 光谱法对金银花的道地品与其他几种不同产地进行测试研究, 来揭示道地药材的道地性, 拟为道地药材引种栽培、优良品种选育与提纯复壮, 提供最直接有效的检测方法。

1 实验部分

1.1 仪器与参数

FTS3000 傅里叶变换红外光谱仪(Biorad Inc. U. S. A), 分辨率为 $4\ \text{cm}^{-1}$, 扫描累加 20 次, 一个样品做 3 次重复。扫描范围 $4\ 000\sim 400\ \text{cm}^{-1}$ 。

1.2 样品来源与制备

供试样品河南产、山东产、河北产金银花取自河北省安国市药材种植实验场样品库, 四川产金银花取自四川省南江县。取烘干药粉 $1\ \text{mg}$ 于玛瑙研钵中研磨为细粉, 再与 KBr 按 $1:20(w:w)$ 的比例研匀后直接压片供测定。

2 结果与讨论

2.1 四个产地金银花的 FTIR 谱图

在 $400\sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 频率范围内测定四个产地金银花的 FTIR 谱图, 其红外光谱中的主要吸收谱带归属^[3-5]及与道地药材的频率差列如表 1 中。图 1 为四种药材的比对红外光谱图。

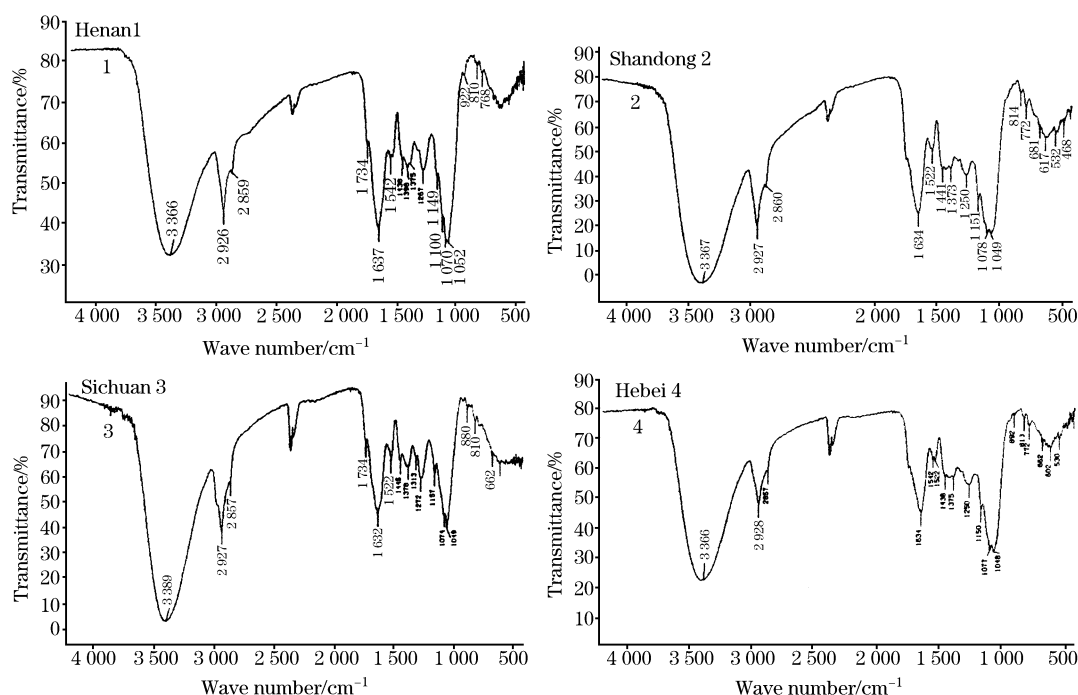
收稿日期: 2003-12-06, 修订日期: 2004-04-16

基金项目: 河北省教育厅基金(2003230)资助项目

作者简介: 赵花荣, 1961 年生, 河北农业大学生命科学学院高级实验师

Table 1 The attribution of absorbing peaks and the difference of local herbs flos loniceræ and FL in other areas

| 序号 | 道地品 | | 山东 | | 河北 | | 四川 | |
|----|----------------------|---|----------------------|--------------------------|----------------------|--------------------------|----------------------|--------------------------|
| | 峰位/ cm^{-1} | 归属 | 峰位/ cm^{-1} | 与道地品之差/ cm^{-1} | 峰位/ cm^{-1} | 与道地品之差/ cm^{-1} | 峰位/ cm^{-1} | 与道地品之差/ cm^{-1} |
| 1 | 3 393 | νOH νNH | 3 389 | 4 | 3 387 | 6 | 3 385 | 8 |
| 2 | 2 927 | ν_{as} , CH_3-CH_2 | 2 927 | 0 | 2 928 | -1 | 2 927 | 0 |
| 3 | 2 958 | ν_{s} , CH_3-CH_2 | 2 860 | -1 | 2 858 | 1 | 2 857 | 21 |
| 4 | 1 734 | ν $\text{C}=\text{O}$ | | | | | 1 734 | 0 |
| 5 | 1 637 | ν $\text{C}=\text{O}$ ν $\text{C}=\text{C}$ | 1 634 | 3 | 1 634 | 3 | 1 630 | 7 |
| 6 | 1 522 | $\nu\text{N}-\text{H}$ | 1 522 | 0 | 1 522 | 0 | 1 522 | 0 |
| 7 | 1 398 | $\delta\text{C}-\text{H}$ | 1 373 | 25 | 1 375 | 23 | 1 376 | 24 |
| 8 | 1 267 | $\nu\text{C}-\text{OH}$ | 1 264 | 21 | 1 250 | 17 | 1 272 | -5 |
| 9 | 1 070 | $\nu\text{C}-\text{O}$ | 1 078 | -8 | 1 077 | -7 | 1 074 | -4 |
| 10 | 1 052 | $\nu\text{C}-\text{O}$ | 1 049 | 3 | 1 048 | 4 | 1 049 | 3 |
| 11 | 810 | | 814 | -4 | 813 | -3 | 880 | -70 |
| 12 | 768 | | 772 | -4 | 772 | -4 | 810 | -52 |

**Fig. 1** FTIR spectra of different areas of Flos loniceræ

1, Local herbs; 2, Shandong; 3, Sichuan; 4, Hebei

2.2 红外光谱的比较

比较 4 个产地金银花的红外光谱,可以看出,尽管山东产金银花与河南产金银花齐名,但是,道地品河南产金银花与山东产金银花在吸收谱带频率和吸收峰形状上稍有差别。首先,在 $3\ 390\sim 1\ 250\ \text{cm}^{-1}$ 频率范围内,相对应吸收峰的位置,山东产金银花比河南产金银花绝大多数的吸收峰的位置相对较低,河北产金银花与山东产金银花吸收谱带基本一致,四川产金银花从吸收峰形状和波数上与道地品都有较为明显的差别;第二,在 $1\ 734\ \text{cm}^{-1}$ $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰处,道地品和四川的金银花有一明显的、较为独立的弱吸收峰,山东和河北产金银花在此频率几乎没有吸收,说明道地品有可能是含酯类成分略高^[3];第三,在 $1\ 522\ \text{cm}^{-1}$ 处,虽然 4 个样品

都有吸收,但峰形有较大差别,道地品是一组很弱小的峰,其他样品则为独立峰或分裂峰;第四,在 $1\ 155\sim 1\ 045\ \text{cm}^{-1}$ 范围内,山东、河北两地峰形、波数基本一致,这两地产金银花与道地金银花吸收峰形状上差别较大,道地品吸收峰是带肩峰的较尖窄峰,山东、河北两地产金银花吸收峰是带肩峰的分裂峰的较宽峰,可能是山东、河北两地金银花含糖量稍高于道地品^[3-5],四川金银花在此范围的吸收峰频率普遍高于道地品,而且峰形都是相对独立峰;第五,在 $1\ 150\ \text{cm}^{-1}$ 附近道地品只有一个很微弱吸收肩峰,山东、河北金银花在此处的吸收相对道地品略强的肩峰,四川金银花此处吸收较强,成为一个独立峰。见图 2。

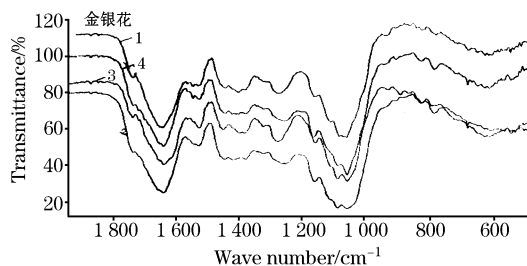


Fig. 2 The spectra comparison of different flos lonicerae between 1 800 and 400 cm^{-1}

1, Local herbs; 2, Shandong; 3, Sichuan; 4, Hebei

3 结 论

通过对 4 个样品的测试和比较分析,可以看出不同产地的金银花由于受水土、气候、日照、生物分布等自然地理环境的影响,其所含各主要有效成分间的相对含量有所改变,因此,反映到 FTIR 光谱上的特征吸收峰就有所差别。在 4 个产地的金银花中,山东和河北产金银花,其峰形、吸收频率基本一致,与道地品的谱图比较近似,说明中药材的引种栽培,只要栽培措施得当,就可以培育种植出与道地品齐名的药材。因此,我们不仅可以根据峰的形状、频率结合指纹区吸收峰的差别来快速、准确地鉴别金银花的道地品,还可以利用 FTIR 光谱来监控药材的引种、优良品种的提纯复壮。

参 考 文 献

- [1] ZHENG Jun-hua(郑俊华). Pharmacognosy(生药学). Beijing: People Health Publishing House(北京:人民卫生出版社), 1999.
- [2] ZHANG Gui-jun(张贵君). Identification of Chinese Traditional Drugs(常用中药鉴定大全). Harbin: Heilongjiang Science and Technology Press(哈尔滨:黑龙江科学技术出版社), 1997.
- [3] XIE Jing-xi et al(谢晶曦等). The Application of Infrared Spectroscopy in Organic and Drug Chemistry(红外光谱在有机化学和药物化学中的应用). Beijing: Science Press(北京:科学出版社), 1987.
- [4] GUO Ping, XIONG Ping, YUAN Ya-li(郭萍,熊平,袁亚莉). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(4): 603.
- [5] SUN Su-qin, ZHOU Qun, YEUNG Hin-wing, YANG Xian-rong(孙素琴,周群,梁曦云,杨显荣). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(4): 600.

Study of Flos Lonicerae in Local Herbs and Other Areas by FTIR Spectrum

ZHAO Hua-rong¹, WEN Shu-min¹, WANG Xiao-yan¹, CHU Su-min², HUO Xiao-jin³

1. College of Life Science, Agricultural University of Hebei, Baoding 071001, China

2. College of Animal Science and Technology, Agricultural University of Hebei, Baoding 071001, China

3. The Experimental Field of Chinese Medicine in Anguo, Anguo 071200, China

Abstract The FTIR spectra of flos lonicerae(FL) in four different areas are analysed by FTIR and the comparison of local (Henan) FL and FL in other areas is also studied. The result shows that the FL in different areas have the different content of main effective substance, so their absorption frequency and form in FTIR spectra are different as well. There is an obvious difference between Sichuan and local FL in wave number and form. Although FL in Shandong is famous as local herbs, their spectra are different slightly. The FL in Hebei and Shandong have almost the same spectrum. The local FL has a weak peak at 1 734 cm^{-1} , however, the FL in Shandong and Hebei don't have. The local FL has a group of weak peaks at 1 522 cm^{-1} and others have stronger and independent absorption or split peaks at the same point. The peak forms of local herbs are sharp from 1 155 to 1 045 cm^{-1} while those of Shandong and Hebei are flat and split ones. Therefore, FTIR can be not only a fast and reliable method to identify local herbs, but also a method to monitor the cultivating process and to purify and restore the Chinese medicine.

Keywords FTIR; Flos lonicerae; Local herbs

(Received Dec. 6, 2003; accepted Apr. 16, 2004)