

FT-IR 法鉴定中药海金沙正品及其掺伪品

张道英, 陈娇婷, 王妙飞, 吴琪, 刘海* (赣南医学院, 江西赣州 341000)

摘要 [目的]利用傅里叶变换红外光谱法(FT-IR法)鉴别中药材海金沙的正品及其掺伪品。[方法]在合适的条件下(光谱范围:4000~400 cm⁻¹;分辨率:4 cm⁻¹;透过率:0~100%;扫谱次数:32次;速度:0.6329 cm/s;检测器:DTGSKBr;Thermo scientific EZ OMNIC 仪器系统操作软件;图谱修正:水和二氧化碳;背景光谱管理:采集样品前采集背景),利用 FT-IR 法测定海金沙样品及其掺伪品的红外吸收谱图,并做比较。[结果]各海金沙样品的红外光谱图基本一致,海金沙的黄土掺伪品和海金沙的蒲黄掺伪品的红外吸收图谱与海金沙的红外吸收图谱存在明显差别。该试验方法的精密性、重复性及稳定性考察合格。[结论]此方法简便、准确,可用于中药材海金沙正品及其掺伪品的鉴别。

关键词 FT-IR 法;海金沙;海金沙掺伪品

中图分类号 R282.5 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2017)10-0115-03

Identification of Quality Goods and Adulterants of Traditional Chinese Medicine *Lygodium japonicum* (Thunb.) Sw by FT-IR
ZHANG Dao-ying, CHEN Jiao-ting, WANG Miao-fei, LIU Hai* et al (Gannan Medical University, Ganzhou, Jiangxi 341000)

Abstract [Objective] The research aimed to identify quality goods and its adulterant of traditional Chinese medicine *Lygodium japonicum* by FT-IR method. [Method] Under the right conditions (spectral range:4000-400 cm⁻¹; resolution:4 cm⁻¹; transmittance:0-100%; sweep frequency spectrum:32 times; speed:0.6329 cm/s; detector:DTGSKBr; Thermo scientific EZ OMNIC instrument system operating software; spectrum correction; water and carbon dioxide; background spectrum management; sampling samples before background) using FT-IR to measure the infrared absorption spectrums of *Lygodium japonicum* samples and its adulterant, and then compare them. [Result] The infrared spectra of each sample of *Lygodium japonicum* were basically the same. There were obvious difference between infrared spectra of quality goods and its adulterants. The precision, repeatability and stability test of the experimental method were qualified. [Conclusion] This method is simple and accurate and could use to identify quality goods and its adulterants of *Lygodium japonicum*.

Key words FT-IR method; *Lygodium japonicum* (Thunb.) Sw; Adulterants of *Lygodium japonicum*

海金沙为海金沙科海金沙属蕨类植物海金沙 [*Lygodium japonicum* (Thunb.) Sw] 的干燥成熟孢子,别名左转藤、铁线藤、蛤蟆藤等^[1]。秋季孢子未脱落时采割藤叶,晒干,揉搓或打下孢子,除去藤叶^[2]。海金沙主要分布于我国华南及西南地区,喜生于阴凉山坡灌丛或林缘,具有清利湿热、通淋止痛的功效,对于各种淋症疗效显著,现在临床上主要用于治疗尿路结石、尿路感染、肾结石、肾炎水肿、带状疱疹等^[3]。

正品海金沙孢子为棕黄色或浅棕黄色粉末,极轻,滑润,手捻光滑,置于手掌中即由指缝滑落,撒于火上即发出轻微爆鸣声及明亮的火焰^[3]。由于海金沙药用价值较高,又属于极易掺假的品种^[4],部分商家为了牟取更大的利润,经常会在海金沙中掺入与海金沙相似的细砂土、蒲黄、松花粉和植物纤维^[5]等制成掺伪品。因此,为了避免误用掺伪品,提高海金沙的临床用药疗效,需要准确地鉴别海金沙及其掺伪品。目前,有关海金沙鉴别的方法多用手试、火试、水试、口尝、显微鉴别、炽灼残渣法及薄层色谱法^[2-8]等进行鉴别,也有用近红外光谱法对海金沙掺伪情况进行定量分析的^[9-10]。徐海星等^[11-12]用红外光谱法及 X 射线衍射 Fourier 指纹图谱法对海金沙的甲醇、氯仿、石油醚提取物进行了鉴别,但还未见有用傅里叶变换红外光谱法(FT-IR法)对海金沙药材及其掺伪品直接进行鉴别的文献报道。FT-IR 法具有很强

的特征性,不同的化合物具有不同的红外光谱图,它具有方便、快捷、直观、无毒副作用等特点^[13],现在也越来越多地应用在中药材及其制剂的鉴别上。笔者采用 FT-IR 法测定不同药店购买的海金沙样品的 FT-IR 光谱图,得出正品海金沙的 FT-IR 光谱图,并与其掺伪品的红外光谱图进行比较。

1 材料与方法

1.1 主要仪器 NICOLET 380 FT-IR 仪(Thermo Electron Corporation);101-2-5-H 型电热恒温干燥箱(上海跃进医疗器械厂);标准药典筛(浙江上虞市道墟张兴筛厂);YP-2 压片机(上海山岳科学仪器有限公司)。

1.2 试验试剂 溴化钾(优级纯,天津市光复精细化工研究所);丙酮(分析纯,江苏强盛功能化学股份有限公司)。

1.3 试验药品 海金沙药材均购买于江西省赣州市各个药店,经赣南医学院药学院生药学教研室李加林副教授鉴定为海金沙正品。购买蒲黄和自采细黄土,人为制成海金沙掺伪品的掺伪品和海金沙掺黄土的掺伪品。海金沙药品及蒲黄、黄土的编号和购买地见表 1。

1.4 仪器参数 光谱范围:4 000~400 cm⁻¹;分辨率:4 cm⁻¹;透过率:0~100%;扫谱次数:32 次;速度:0.6329 cm/s;检测器:DTGSKBr;Thermo scientific EZ OMNIC 仪器系统操作软件;图谱修正:水和二氧化碳;背景光谱管理:采集样品前采集背景。

1.5 样品前处理

1.5.1 海金沙样品前处理。所有海金沙样品均过 200 目筛后,分别置于烧杯中,放入烘箱,在温度 80 ℃ 的条件下烘 4 h,然后将样品置于干燥器中冷却,再分别装入有相应标记的封口袋中,置于干燥器中备用。

基金项目 江西省科技厅青年科学基金项目(20161BAB215220);赣州市社会科学课题(16088);赣南医学院校级科研课题(YB201609)。

作者简介 张道英(1978—),女,河南桐柏人,讲师,硕士,从事中药药理学及质量控制研究。*通讯作者,副教授,硕士,从事药物制剂工艺及质量控制研究。

收稿日期 2017-01-18

表1 海金沙药品及蒲黄、黄土的编号和购买地列表

Table 1 Number and place of purchase of *Lygodium japonicum*, puhuang and loess

编号 No.	购买地 Place of purchase	产地 Place of origin
HJS01	仁心连锁药店(章贡路)	江西
HJS02	黄庆仁棧华氏大药房(红旗大道)	江西樟树
HJS03	太极大药房(健康路)	江西
HJS04	协记大药房(健康路)	江西
HJS05	老百姓大药房(健康路)	江西
HJS06	华新大药房(大公路)	江西
HJS07	昌盛大药房(文清路)	四川
HJS08	华尔康大药房(青年路)	江西赣州
HJS09	丁氏草药店(张家围路)	江西赣州
HJS10	祥银蛇药草药店(西津路)	江西赣州
HJS11	姚记草药店(中山路)	江西赣州
PH	昌盛大药房(文清路)	云南
HT	赣南医学院(黄金校区)	江西赣州

注:HJS为海金沙;PH为蒲黄;HT为黄土

Note:HJS was *Lygodium japonicum*;PH was puhuang;HT was loess

1.5.2 海金沙掺伪样品前处理。取适量过200目筛的海金沙,分别与蒲黄和黄土混合均匀,置于烧杯中,与海金沙样品同条件烘干、保存,制成海金沙掺蒲黄的掺伪品和海金沙掺黄土的掺伪品。

1.6 FT-IR光谱图的采集取处理后的海金沙样品和海金沙掺伪品,分别按照药品与溴化钾粉末1:150~200的比例置于玛瑙研钵中研磨混匀,取少量研磨均匀的粉末,置于

压片模具中铺平,并用压片机压片,得含药窗片。按照“1.4”的仪器参数,以空气为空白对照,采集背景吸收光谱;并将含药窗片置于红外光谱仪中,采集海金沙样品及其掺伪品的红外吸收光谱图。

2 结果与分析

2.1 海金沙样品FT-IR光谱图从图1和表2可看出,11个不同药店购买的海金沙样品的FT-IR光谱图基本一致,特征吸收峰峰位相差无几。其中有些谱图在 $2\ 360\text{ cm}^{-1}$ 附近有吸收峰,有些谱图没有,经判断,此峰为二氧化碳的吸收峰,对测定结果无影响。由此可确定,FT-IR法鉴别海金沙准确、可靠,此海金沙红外吸收图谱可作为海金沙的标准红外吸收光谱图。

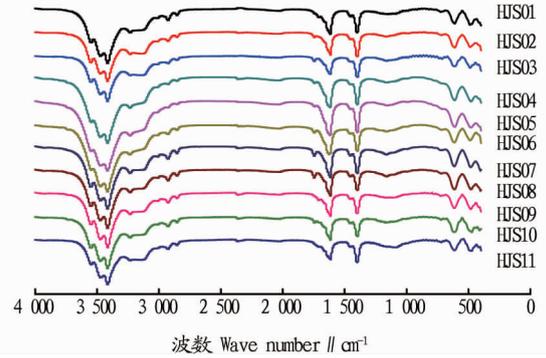


图1 11个海金沙样品的叠后FT-IR光谱

Fig. 1 FT-IR spectra of 11 samples of *Lygodium japonicum* after stacking

表2 海金沙样品红外光谱特征吸收峰峰位

Table 2 Peak position of infrared spectral characteristics absorption of *Lygodium japonicum* samples

样品 Sample	峰位值 Peak value	样品 Sample	峰位值 Peak value
HJS01	487.08, 611.13, 1 400.20, 1 457.60, 1 618.12, 1 741.75, 2 855.31, 2 926.65, 3 233.23, 3 414.26, 3 473.43, 3 550.04	HJS07	482.07, 614.74, 1 399.39, 1 453.46, 1 617.98, 1 745.07, 2 855.62, 2 926.86, 3 233.47, 3 414.70, 3 472.98, 3 551.30
HJS02	486.23, 610.35, 1 399.71, 1 461.75, 1 617.28, 1 743.78, 2 851.15, 2 917.22, 3 232.14, 3 414.43, 3 473.38, 3 551.24	HJS08	479.72, 612.51, 1 399.46, 1 457.61, 1 617.86, 1 745.08, 2 854.73, 2 926.15, 3 234.12, 3 414.31, 3 474.44, 3 550.63
HJS03	486.21, 607.53, 1 399.36, 1 461.75, 1 618.60, 1 745.64, 2 847.01, 2 925.81, 3 232.04, 3 414.45, 3 472.02, 3 550.31	HJS09	481.25, 614.32, 1 400.01, 1 457.61, 1 617.81, 1 741.75, 2 854.72, 2 926.17, 3 233.39, 3 414.97, 3 474.51, 3 549.92
HJS04	478.68, 611.14, 1 399.58, 1 461.75, 1 618.87, 1 743.78, 2 855.31, 2 921.66, 3 234.12, 3 414.46, 3 473.89, 3 556.32	HJS10	474.22, 617.54, 1 399.26, 1 461.75, 1 617.72, 1 739.63, 2 855.43, 2 926.53, 3 233.86, 3 414.13, 3 473.94, 3 550.41
HJS05	479.82, 610.16, 1 399.64, 1 457.61, 1 618.84, 1 739.63, 2 854.31, 2 927.45, 3 233.96, 3 415.42, 3 477.42, 3 552.07	HJS11	476.91, 612.76, 1 399.99, 1 462.74, 1 617.91, 1 740.54, 2 855.82, 2 927.41, 3 231.33, 3 413.91, 3 471.39, 3 548.62
HJS06	487.28, 613.39, 1 399.28, 1 461.75, 1 620.91, 1 747.93, 2 851.15, 2 925.81, 3 232.71, 3 414.99, 3 473.65, 3 556.22		

2.2 海金沙掺伪样品FT-IR光谱图从图2~3可以看出,海金沙掺蒲黄的掺伪品和海金沙掺黄土的掺伪品的FT-IR光谱图与海金沙正品的FT-IR光谱图相比存在较大差别。其中,海金沙掺蒲黄的掺伪品FT-IR光谱图中,位于波数 $3\ 100, 1\ 400\text{ cm}^{-1}$ 附近的特征吸收峰与海金沙正品FT-IR光谱图相比明显增大,位于 $610\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰与海金沙正品红外图谱中此范围吸收峰存在明显差别;海金沙掺黄土的掺伪品FT-IR光谱图中,位于波数 $3\ 100, 1\ 400, 1\ 000\text{ cm}^{-1}$ 附近的特征吸收峰与海金沙正品红外图谱相比明显增大,处于 $610\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰与海金沙正品红外图谱此范围吸收峰也存在明显的差别。由此可见,FT-IR法可鉴

别海金沙与海金沙的掺伪品。

2.3 方法学考察

2.3.1 精密度的试验。取同一海金沙样品供试片(HJS02),连续测定5次,所得的FT-IR光谱图完全一致,说明该方法的精密度的试验考察合格。

2.3.2 重复性的试验。取一份海金沙样品,重复压5个供试片,分别测定,所得图谱基本相同,说明该方法的重复性好。

2.3.3 稳定性的试验。取同一海金沙供试品片,放入干燥器中保存,分别于0、10、20、30、40、50、60 min测定,所得FT-IR光谱图比较一致,说明稳定性良好。

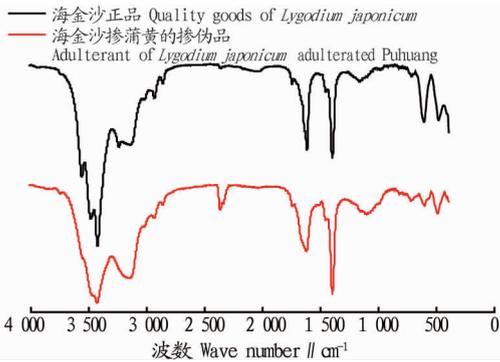


图2 海金沙正品与其掺蒲黄的掺伪品的 FT-IR 光谱

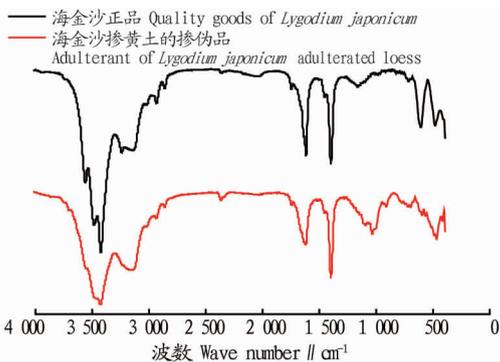
Fig. 2 FT-IR spectra of quality goods of *Lygodium japonicum* and its adulterant adulterated Puhuang

图3 海金沙正品与其掺黄土的掺伪品的 FT-IR 光谱

Fig. 3 FT-IR spectra of quality goods of *Lygodium japonicum* and its adulterant adulterated loess

3 讨论

利用 FT-IR 法在给定的条件下测定海金沙正品及其掺伪品的 FT-IR 光谱图,得到各海金沙样品的红外光谱图基本一致,海金沙的黄土掺伪品与海金沙的蒲黄掺伪品的红外吸收图谱与海金沙的红外吸收图谱存在明显差别。该试验方法的精密度、重复性及稳定性考察合格,测定结果准确,操作简便、易行,可用于鉴别海金沙正品及其掺伪品。

参考文献

- [1] 余希成,卢俊.超临界 CO₂ 萃取海金沙中黄酮的研究[J].食品研究与开发,2007,28(12):33-35.
- [2] 国家药典委员会.中华人民共和国药典:一部[S].北京:中国医药科技出版社,2015:294.
- [3] 侯晓苹,王沪荣.海金沙掺伪品鉴别 2 例[J].陕西中医,2013,34(11):1545-1546.
- [4] 李瑞,李魁.海金沙掺伪的鉴别[J].医药前沿,2014(6):376-377.
- [5] 贾荷丽,查道成.海金沙掺伪的鉴别检验[J].亚太传统医药,2012,8(7):36-37.
- [6] 刁克俭.海金沙的掺伪鉴别[J].湖北中医杂志,2012,34(2):69-70.
- [7] 赵鹏辉,巩江,高昂,等.海金沙的鉴别及药学研究进展[J].安徽农业科学,2011,39(14):8380-8381.
- [8] 袁晓林.海金沙与炒蒲黄的鉴别[J].天津药学,2012,24(4):23-24.
- [9] 方彩飞.近红外光谱法对海金沙掺伪情况的定量分析[J].亚太传统医药,2012,8(2):47-48.
- [10] 余驰,刘爱萍.红外光谱法对海金沙掺伪情况的定量分析[C]//中国药理学杂志.岛津杯第九届全国药物分析优秀论文评选交流会论文集.广州:中国药学会,2009.
- [11] 徐海星,刘小平,张成伟.中药材海金沙的红外光谱鉴别[J].武汉理工大学学报,2006,28(2):137-140.
- [12] 徐海星,刘小平,瞿国义,等.中药材海金沙 X 射线衍射 Fourier 指纹图谱鉴定[J].中药材,2006,29(2):123-126.
- [13] 赵花荣,王晓燕,陈冠华,等.利用傅里叶变换红外光谱法鉴定小麦品种[J].光谱学与光谱分析,2004,24(11):1338-1341.

(上接第 100 页)

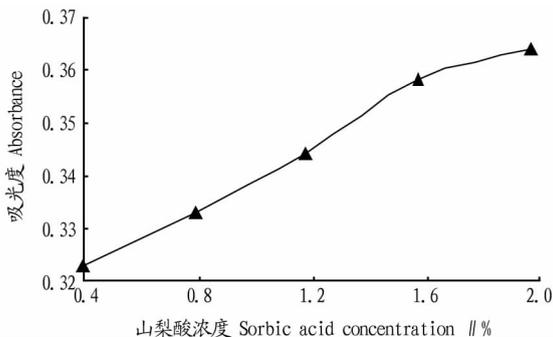


图10 山梨酸浓度对色素溶液的影响

Fig. 10 Effects of sorbic acid concentration on pigment solution

30 min, 料液比 1:55 (g: mL), α -淀粉酶与纤维素酶比例 3:1。

红龙草色素的稳定性试验表明,红龙草色素光稳定性较差,在弱酸至弱碱 (pH 5~8) 条件下稳定,低浓度的氧化剂溶液对色素有较好的护色效果,低浓度的还原剂溶液中色素的耐还原性较好,添加食品添加剂苯甲酸时无影响,添加食品添加剂山梨酸时有助于对色素的保护,金属离子 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 K^+ 对色素几乎没有影响, Zn^{2+} 对色素有减色的作用, Cu^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 对色素有较大影响。因此在红龙草色素加工、保存、使用及运输过程中应避免与 Cu^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 接触。

参考文献

- [1] 刘德良.红苋草色素提取工艺及稳定性研究[J].湖北农业科学,2012,51(1):143-146.
- [2] 郑华,张弘,张忠和.天然动植物色素的特性及其提取技术概况[J].林业科学研究,2003,16(5):628-635.
- [3] 赵昶灵,陈俊愉,刘雪兰,等.理化因素对梅花‘南京红须’花色色素颜色呈现的效应[J].南京林业大学学报(自然科学版),2004,28(2):27-32.
- [4] 顾文秀,谢为明,夏文水,等.超声波提取乌饭树叶色素及其稳定性的研究[J].林产化学与工业,2005,25(4):74-78.
- [5] 李桂新,杨志孝,孙兆武.牵牛花色素的超声提取及稳定性研究[J].山东农业大学学报(自然科学版),2004,35(2):205-207.
- [6] 李和生,王鸿飞.桑椹红色素的提取工艺及其稳定性研究[J].食品科技,2002(3):51-52.
- [7] 徐忠,薄凯.干日红花色苷的酶法提取及纯化研究[J].食品与发酵工业,2006,32(8):139-141.
- [8] 蔡金星,刘秀凤,李兆蒙,等.以微波-超声波法提取草莓色素及其理化性质的研究[J].食品与发酵工业,2003,29(5):69-72.
- [9] 崔蕊静,李凤英,李春华.黑豆皮红色素提取及其稳定性因素分析[J].中国粮油学报,2004,19(1):48-51.
- [10] 盛锋,付蕾,李长城,等.连翘花黄色素的提取及其对光稳定性的研究[J].食品与发酵工业,2002,28(2):66-70.
- [11] 于加平.藿香色素的提取及稳定性研究[J].北方园艺,2011(24):35-37.
- [12] 吕晓玲,王玉平,周平等.甜菜红色素主要成分抗氧化能力[J].食品研究与开发,2009,30(6):39-43.
- [13] 王玲,邓敏姬.紫甘薯天然红色素的提取及其稳定性研究[J].食品科技,2011,36(4):179-183.
- [14] 彭子模,惠寿年,李进,等.玫瑰花红色素及其稳定性研究[J].西北植物学报,1999,19(2):349-353.
- [15] 詹福建,巫光宏,黄卓烈,等.红龙草红色素稳定性的研究[J].植物资源与环境学报,2006,15(2):60-62,67.