

文章编号:1000-582X(2003)11-0056-04

# 红外光谱法研究中药进展\*

梅德强, 王建华

(重庆大学生物工程学院, 重庆 400044)

**摘要:**中药具有重要的红外光谱特征。红外光谱在快速、无损和准确研究中药方面表现出巨大的潜力。综述了红外光谱特别是近红外光谱和傅立叶变换红外光谱技术研究中药的最新进展,全面叙述红外光谱技术在中药定性定量检测、新药开发和中药药理研究方面的应用情况。

**关键词:**傅立叶变换红外光谱;中药;进展

**中图分类号:**0657.3

**文献标识码:**A

## 1 概论

红外光谱(infrared spectra, IR)指以连续波长的红外线为光源照射样品所测得的吸收光谱,它是由于分子发生振动能级的跃迁而产生的,又称振动光谱。红外光谱提供了极其丰富的分子结构信息,不同物质具有不同的吸收波长和不同的红外光谱<sup>[1]</sup>。

红外光谱技术由于运用了计算机技术和复杂的数学工具而发展迅猛,特别是现代近红外技术和傅立叶变换红外技术的产生,为红外光谱的推广和应用提供了广阔前景。

### 1.1 现代近红外光谱(Near Infrared, NIR)

近红外光谱是研究物质结构时应用较为频繁的技术之一。近红外属非可见光区域,据美国国际实验和材料协会(ASTM)规定,其波长范围为780~2 526 nm。近红外光谱使分子非谐振动从基态向高级能级的跃迁,在近红外光谱范围内,测量的主要是含氢基团(C—H、N—H、O—H)振动的倍频及合频吸收。

化学计量学的深入研究和应用,促成了近红外光谱分析技术的发展。近红外光谱技术由于具备分析速度快、分析效率高、分析成本低、测试重现性好、测量方便、可实现在线分析和无损分析、较高的应用时效性等优点<sup>[2]</sup>,广泛应用于农副业、生物、高分子、制药、环境、石油化工、精细化学品、造纸、法医学、纤维等学科领域。但由于测试的灵敏度相对较低,其准确性受校

正模型影响较大,使其应用受到一定限制。

NIR光谱分析的仪器一般包括固定波长滤光片型、光栅散射型、傅立叶变换型和声光可调滤光器等4种。目前傅立叶变换近红外光谱仪是红外光谱仪器市场的主流产品。

### 1.2 傅立叶变换红外光谱(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)

傅立叶变换红外光谱仪由于应用了傅立叶变换(FT)而大大提高了红外光谱分光术的价值。傅立叶变换是一个相互转换频率、时间和距离函数的过程。在傅立叶变换光谱仪中,从干涉仪中获得的信息是经过将入射光分开、光经过样品和参照物得到的,当光束重新聚合时,因两束光波所经过的光路不同而出现干涉图样。干涉图样像全息图转换成照片那样转化成普通光谱图,而且内置计算机可以在1 min以内用FT将图样转变成光谱,大大提高了信噪比。

傅立叶变换红外光谱运用二阶导数谱和傅立叶去卷积(FSD)技术,使一些不明显的信息突出,并可从重叠谱带中获得隐含信息,从而使图像处理变得容易。

人工神经网络系统、偏最小二乘法、线性回归模型、主成分分析法和多次线性回归法等化学计量学的引入,使数据易于处理,实现了复杂物质的定量分析<sup>[3]</sup>。

\* 收稿日期:2003-06-19

作者简介:梅德强(1975-),男,重庆人,重庆大学硕士研究生,主要从事生物光谱学研究。

## 2 红外光谱在中药研究中的应用

中药是我国中医学的重要组成部分,也是我国医药学发展的物质基础。20世纪90年代初我国已经出版的典籍上,记载的中药已经达5000多种,到1998年,已达12000多种。绝大多数中药为有机物(或主要成分是有机物),这是红外光谱研究中药的物质基础。欧洲药典委员会已将近红外光谱分析法列入药物鉴定的通则。

### 2.1 生药鉴别

生药指天然来源的、未经加工或者只经简单加工的植物、动物和矿物类药物。生药鉴别的一般方法包括经验鉴别、显微鉴别、一般理化鉴别、色谱鉴别和光谱鉴别。现代红外光谱分析生药,可以从生药的产地、主成分、质量等级评定、类别及水含量等各方面进行定量和定性的分析。

不同产地的药材即使在种属上相同,它们的质量也会由于诸如气候、土壤等生长条件不同而有差别,这种差别可以通过红外光谱进行细微的鉴别。吴谨光<sup>[4]</sup>等采用傅立叶变换红外光谱法重新测定了1977年北京药品检验所测定的金山、印度、阿根廷的牛黄、京牛黄和人工牛黄的红外光谱。通过深入研究认为各地牛黄的主要成分基本相同,但是含量有区别,特别与人工牛黄区别较大。刘国林<sup>[5]</sup>等人用傅立叶变换红外光谱仪对42种蛇床子样品作了测定,证明不同产地蛇床子在近红外光谱上存在很大差异,为中药的红外光谱法分类提供了依据,并将进一步为红外光谱用于药物产地识别提供可能。Woo<sup>[6-7]</sup>等人运用近红外反射光谱法,结合模式识别技术(Pattern Recognition Techniques)对来自中国和韩国的生药黄芪(*Astragal Radix*)、灵芝(*Ganoderma*)和土茯苓(*Smilacis Rhizoma*)作了鉴别,并对红外光谱及其相似的人参(*Ginseng Radix*)、黄芪和土茯苓作了光谱比较,结果表明,中国和韩国的同种药材的红外图谱形状大致相同,部分位置偏移较大。

生药的有效成分分析是一个比较复杂的问题,借助红外光谱技术可以对生药的主成分作定量和定性分析。田惠军<sup>[4]</sup>等用红外光谱法定量测定天然牛黄中胆红素钙的含量。宋蕙芳<sup>[8]</sup>等从苦参的干燥根提取分离得到的6种结晶化合物苦参碱、氧化苦参碱等,并测定了它们的红外光谱。陈业高<sup>[9]</sup>对五味子科植物

的主要特征成分木脂素进行了红外光谱研究,对其中重要功能团的特征红外光谱吸收峰作了明确的标记。赵静峰<sup>[10]</sup>等对五味子的27个三萜成分及其红外光谱特征进行了研究,确定了六元环酮、从3,4位断开后的羧基及该羧基3位甲酯化以后的酯羟基等功能团的吸收峰位,并分析了 $\alpha, \beta$ -不饱和内酯的峰位。陈业高<sup>[11]</sup>等对五味子科药用植物中的三萜酸和内酯(具抗艾滋病、抗癌症和抑制胆固醇生物合成等作用)的红外光谱进行了研究。魏莉<sup>[12]</sup>对木贼的镇痛成分进行了定性研究。蒋伯成<sup>[13]</sup>等对艾叶燃烧气体组份作了红外光谱的测定。

生药的等级评定是评价药材质量好坏的标准之一。赵德永<sup>[4]</sup>等研究了鹿茸的傅立叶变换红外光谱特征与传统质量评价结果的关系,为鹿茸产品提供了质量鉴定的客观可比的指标“Z”值。

不同种属的药材因所含的化学成分不同,导致基团频率振动的差异。对于中药这类复杂体系,只要所含化学成分的质与量不同,就会造成红外光谱图的差异,因此红外光谱可以用于不同种属的药材的鉴别。孙素琴<sup>[14]</sup>等利用红外光谱技术对生药进行了直接、无损的鉴别。吴拥军<sup>[15]</sup>等利用傅立叶变换近红外光谱仪并结合分支光纤,对前胡族3个亚族的21种前胡族植物样本进行了测定,证明该方法在前胡族中3个亚族的分类是可行的。姜大成<sup>[16]</sup>等应用红外光谱法,对16组54种动物药材进行了鉴别研究,样品经过5种处理条件,80%的红外光谱有鉴别意义,每种药材至少有一种样品处理条件可实现特征性鉴别。王钊<sup>[17]</sup>等采用FTIR-Raman技术对30种中药材料进行了无损的鉴别研究,并利用傅里叶变换红外光谱法和计算机软件,快速、直接地测定了15种升麻基源植物<sup>[18]</sup>,结果表明:各种升麻药材的基源植物由于其化学成分的不同以及各成分间的相对含量的不同,使每种样品都有自己独特的红外谱图,不同科的升麻样品谱图差别较显著,同属不同种的升麻谱图差别较大。

水分子在近红外区有一些特征性很强的合频吸收带,而其他各种分子的倍频和合频吸收相对较弱,使近红外光谱能够较为方便快速地测定生药材中水分的含量。

### 2.2 中成药成分分析

中成药成分分析方法一般为:用显微镜对中成药的组织、细胞或者内含物等特征进行显微鉴定,即根据

处方,对各组成生药特征作分析比较,排除某些类似的细胞组织或内含物等的干扰和影响,选取各药在该成药中具专属性的显微特征作为鉴别依据。该方法一般较适合粉剂,而对于浆状或膏状物不方便。

红外光谱法适合于各种状态的中成药。宋占军<sup>[4]</sup>等用红外光谱法对蜂王浆中的成分王浆酸进行了定性和定量测定。刘国林<sup>[19]</sup>等利用近红外光谱分析技术与 BP 神经网络及偏最小二乘法(PLS)对元胡止痛散的近红外光谱进行了分析,并对主要成分白芷和元胡的含量进行了测定,实际样本结果与模拟样本结果均令人满意。杜德国<sup>[20]</sup>等利用近红外漫反射光谱技术对复方芦丁片进行研究,并对其中主要成分芦丁和维生素 C 作了定量测定。邱宁婴<sup>[21]</sup>等用傅立叶变换红外光谱与色谱联用对救心油中的龙脑和异龙脑作了定性和定量分析。吴桥<sup>[22]</sup>等运用傅立叶变换红外光谱仪分析了麝香风湿油的 10 个主要成分,对其中 3 个组分作了含量测定。于宗渊<sup>[23]</sup>等对中草药及中成药制剂成分作了分析。

### 2.3 中药合成及新药资源开发

中药的人工和生物合成具有巨大商业和药用价值。红外光谱技术可以对中药合成全过程进行检测控制并鉴定最终产物。管代义<sup>[4]</sup>等用组培法获得两种蛹草子座及两种菌丝体粉末,并以冬草夏虫作为参比物,比较了它们之间的近红外光谱特征。田进国<sup>[24]</sup>等利用红外光谱的差异,对延胡索和合成物全叶延胡索作了比较,证明了后者在药性上不能替代前者。朱维良<sup>[25]</sup>等对治疗老年性痴呆症的中草药干层塔生物碱石杉碱甲的红外光谱进行了研究,并以此探讨运用量子化学密度函数理论(DET)的工业合成及结构改造。而且,在中药资源的开发利用方面,可以检测与现有中药红外光谱相近的新药材,并检测药材不同部位的红外光谱特性,增加新品种。

### 2.4 中药红外光谱标准图库

中药红外谱库就是把一些高质量的红外谱图按照一定的规律进行编码,将光谱信息转变为计算机可读的形式,然后存放在计算机储存设备中。运用中药的红外光谱标准图库对中药进行结构测定和纯度分析具有简便、快速和准确的优点。蔡锡兰<sup>[26]</sup>对一些高纯度的药片作了红外测定并建立图库,得到满意的验证效果。此外,要充分运用计算机对红外图库进行数据挖掘,以达到准确分析的目的。

## 3 展 望

中药及复方治疗是依据中医辩证施治的理论总结出来的,是中医防治疾病的主要形式,具有高度的科学内涵。能否在传统中医理论和现代医学理论的指导下,运用现代科学技术手段,从现代医学的角度阐明传统中药及配方的作用原理是中药现代化的关键环节之一。比如,翟永功<sup>[27]</sup>等分析了药用蒙脱石的红外光谱特征,并对其结构和物化性质特别是药物活性进行了研究,为该药物抗腹泻和药物载体机理提供了证据。由于现代红外光谱技术具备无损、方便、快速、准确等优点,其应用领域正不断被人们所拓展。随着人们运用红外光谱测定生物组织和细胞结构及其结构细微变化的技术和水平不断的提高,红外光谱除了直接运用于研究药物结构与功能外,还将更多地通过间接观测中药作用前后的被试细胞、组织及细菌等生物体本身物质结构所发生的红外光谱变化来探讨药物的作用机理。同时,还可以从中药在生物体中所产生的代谢产物的角度出发,研究中药药物的代谢产物的红外光谱特征,以达到筛选新药、指导药物设计及指导临床安全用药的作用。

### 参考文献:

- [1] CLANCY P. A rapid quality assurance spectrophotometer for the pharmaceutical industry[J]. Am Lab, 1998, 20: 176.
- [2] MCCLURE W F. Near-infrared Spectroscopy. The gain is running strong[J]. Anal chem., 1994, 66: 43 - 53.
- [3] 刘明杰,王钊. 傅立叶变换红外光谱法在药学研究中的应用的最新进展[J]. 药物分析杂志, 2001, 21(5): 373 - 377.
- [4] 吴谨光. 近代傅立叶变换红外光谱技术及应用(下)[M]. 北京:科学技术出版社, 1994.
- [5] 刘国林,蔡金娜. 近红外光谱技术在中药蛇床子分类中的应用[J]. 计算机与应用化学, 2000, 17(2): 109 - 111.
- [6] YOUNG-AH WOO, HYU-JIN KIN, JUNGHWAN CHO, et al. Discrimination of herbal medicines according to geographical origin with near infrared reflectance spectroscopy and pattern recognition technique[J]. pharmaceutical and Biomedical Analysis, 1999, 21: 61 - 70.
- [7] YOUNG-AH WOO, HYU-JIN KIN, JUNGHWAN CHO, et al. Identification of herbal medicines Using Pattern Recognition Techniques with Near-Infrared reflectance Spectra[J]. Microchemical Journal, 1999 63: 61 - 70.
- [8] 宋蕙芳,郝寿康,赵玉英,等. 苦参中生物碱的 FTIR 分析

- [A]. 傅立叶变换红外光谱技术及应用研讨会论文集(二)[C]. 北京: 海洋出版社, 1993. 98.
- [9] 陈业高, 张燕. 五味子科植物木脂素成分的波谱特征[J]. 云南师范大学学报, 2000, 20(5): 46-49.
- [10] 赵静峰, 沈报春. 五味子三萜成分及其波谱特征研究进展[J]. 天然产物研究与开发, 2000, 12(6): 101-106.
- [11] 陈业高, 秦国伟. 五味子科药用植物的三萜酸和内酯及其波谱特征[J]. 化学研究与应用, 2001, 13(4): 363-367.
- [12] 魏莉. 木贼挥发油中有机酸的分析[J]. 国土与自然资源研究, 1991, 3: 78.
- [13] 蒋伯成. 艾叶挥发成分分析[J]. 国土与自然资源开发, 1990, 2: 75.
- [14] 孙素琴. 利用智能化红外光谱仪 - Spectrum One 进行中药材分析[J]. PERKIN ELMER 傅立叶变换红外光谱专刊, 1999, 6: 5-13.
- [15] 吴拥军, 李伟. 光纤近红外漫反射技术在前胡族植物分类中的应用探讨[A]. 傅立叶红外光谱仪技术及应用论文集[C]. 武汉: 布鲁克光谱仪器公司, 2000. 15.
- [16] 姜大成. 16组54种动物药材的红外光谱鉴别研究[J]. 中草药, 1999, 30: 137.
- [17] 王钊. 傅立叶变换拉曼光谱法无损鉴别生药材[J]. 中国野生植物资源, 1999, 5: 52.
- [18] 王钊, 孙素琴, 李晓波, 等. 红外光谱法无损鉴别升麻的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2001, 21(3): 311-313.
- [19] 刘国林, 蔡金娜. 近红外光谱技术在元胡止痛散定量分析中的应用研究[A]. 傅立叶红外光谱仪技术及应用论文集[C]. 武汉: 布鲁克光谱仪器公司, 2000.
- [20] 杜德国, 芦丁和维生素C的近红外漫反射光谱技术定量分析研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2000, 20(4): 474-476.
- [21] 邱宁婴, 吴桥. 救心油中龙脑和异龙脑的GC/FTIR分析[J]. 药物分析杂志, 1990, 10(1): 22.
- [22] 吴桥, 邱宁婴. GC/FTIR联用分析麝香风湿油[J]. 药物分析杂志, 1990, 25(1): 44.
- [23] 于宗渊, 张玲. GC/FTIR联用技术及其在中药研究中的应用[J]. 山东医药工业, 1991, 10(4): 21.
- [24] 田进国, 陈永林. 延胡索与全叶延胡索的红外光谱鉴别[J]. 中国中药杂志, 1999, 24(6): 327-328.
- [25] 朱维良. 抗早老性痴呆症天然产物石杉碱甲的红外光谱与简正分析[J]. 中国科学(B), 1998, 28(4): 326-331.
- [26] 蔡锡兰. 药物红外谱库的建立与鉴定[J]. 南京师范专科学校学报, 1998, 14(4): 98-103.
- [27] 瞿永功, 左明雪. 药用矿物蒙脱石的红外光谱分析[J]. 中草药, 2001, 32(9): 837-839.

## The Development of Research on Chinese Drug by Infrared Spectroscopy

MEI De-qiang, WANG Jian-hua

(College of Bioengineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

**Abstract:** Chinese medicines have an important feature of infrared spectroscopy. The objective of this paper is to describe the latest development of infrared spectroscopy, especially the near infrared spectroscopy and Fourier transform infrared spectroscopy, and the latest application of the infrared spectroscopy in Chinese medicines. As we can see, the new technique of infrared spectroscopy has been applied to fast identification, quantitative analysis monitoring of Chinese crude drug and Chinese medicines. And it can be used for exploitation new drug and research the pharmacology of Chinese medicines. Overall, infrared spectroscopy is shown to have significant potential as a rapid, nondestructive and accurate method for study Chinese drug.

**Key words:** FTIR; chinese drug; development

(编辑 陈移峰)