

不同产地大黄药材的近红外漫反射光谱法鉴别

范积平¹, 张柳瑛¹, 张贞良¹, 吴玉田² (1. 中国人民解放军第421医院药剂科, 广东 广州 510310; 2. 第二军医大学药学院药物分析教研室, 上海 200433)

摘要 目的:建立用近红外漫反射光谱鉴别不同产地大黄药材的新方法。**方法:**采集不同产地的大黄药材及其伪品的近红外漫反射光谱, 分别用 OPUS 软件自带的聚类分析组件与第二军医大学药学院研发的近红外光谱-褶合变换-信息可视化-相似系数分析软件对其进行鉴别。**结果:**聚类分析的结果不甚理想, 褶合变换分析得到正品与伪品大黄的相似系数 < 0.68, 而正品大黄药材之间的相似系数均 > 0.81, 同产地的药材之间的相似系数均 > 0.92。**结论:**近红外光谱法简便、快速, 结合褶合变换分析得到的相似系数能够准确鉴别正品、伪品以及不同产地的大黄药材, 所得分析结果与经典的形态分类学鉴别方法一致。

关键词 药用大黄; 近红外光谱法; 鉴别

中图分类号: R282.5; R282.71

文献标识码: A

文章编号: 1006-0111(2005)03-0148-03

Identification of *Rheum officinale* by near infrared diffuse reflectance spectroscopy

FAN Ji-ping¹, ZHANG Liu-ying¹, ZHANG Zhen-liang¹, WU Yu-tian² (1. Department of Pharmacy, The 421th Hospital of PLA, Guangzhou 510310, China; 2. Department of Pharmaceutical Analysis, College of Pharmacy, Second Military Medical University, Shanghai 200433, China)

ABSTRACT Objective: To establish a near infrared diffuse reflectance spectroscopic (NIRDRS) method for the identification of *Rheum officinale* Baill from different production area. **Method:** The near infrared spectra of *Rheum officinale* Baill from different origin and *Rh:franzbachii munt* were treated respectively by cluster analysis provided by OPUS software and convolution transform-visualization-similarity (CVS) analysis developed by SMMU. **Result:** Cluster analysis resulted in some confusion of the medicinal materials with each other, while the CVS analysis provided a better resolution. The similarity coefficients of the authentic and pseudo herbs were less than 0.68. The coefficients within the authentic herbs were greater than 0.81, while those within the same production area were greater than 0.92. **Conclusion:** The simple and fast NIRDRS combined with CVS analysis provided a new approach to identify *Rheum officinale* Baill from different origin and *Rh:franzbachii munt*, which coincided quite well with the traditional morphological classification of the traditional Chinese medicines.

KEY WORDS *Rheum officinale* Baill; near infrared spectroscopy; identification

大黄 (*Radix et Rhizoma Rhei*) 为蓼科植物掌叶大黄 (*Rheum palmatum* L.)、唐古特大黄 (*Rheum tanguticum* Maxim. ex Reg) 或药用大黄 (*Rheum officinale* Baill) 的干燥根和根茎, 主要产于我国西部地区, 伪品大黄有华北大黄 (*Rh:franzbachii munt.*) 等。正品大黄具有较强的致泻作用, 而伪品大黄具有收敛止血、清热消炎的作用, 泻下功能较弱。因此, 正品与非正品不能互为混用, 其鉴别甚为重要。大黄及其伪品的鉴别方法包括外观性状、显微特征及薄层色谱法、红外光谱法等^[1,2]。近红外漫反射光谱 (near infrared diffuse reflectance spectroscopy,

NIRDRS) 具有快速、无损、原位与无消耗等特点, 已广泛地用于石化、农业和食品等领域, 近年来也陆续有在复杂天然药物 (中药) 分析方面的研究报告^[3,4]。本文采用 NIRDRS 建立了 3 个不同产地药用大黄药材及其伪品的鉴别方法。

1 材料和方法

1.1 仪器和样品 大黄从甘肃、青海、陕西等 3 个不同产地采购, 由南方医科大学 (原第一军医大学) 中药鉴定教研室奚林明老师鉴定为药用大黄 (其中 2 个为伪品)。Bruker VECTOR 22/N 傅立叶变换近红外光谱仪, 漫反射积分球附件, OPUS 软件。

1.2 近红外光谱采集 将 50 个不同产地、不同采

作者简介: 范积平 (1971-), 男, 汉族, 学士, 主管药师。

基金项目: 军队医学科学技术研究“十五”重大项目 (No: 01Z064)。

收时间采集的大黄样品与 3 个伪品大黄分别粉碎，过 80 目筛，取约 2g 置测量杯中，按下述实验条件进行扫描，测样方式：积分球漫反射，分辨率： 8cm^{-1} ，扫描次数：64 次，扫描范围： $3700 \sim 8000\text{cm}^{-1}$ ，温度 20°C ，空气湿度 70%。每个样品重复 5 次，求平均光谱，见图 1。

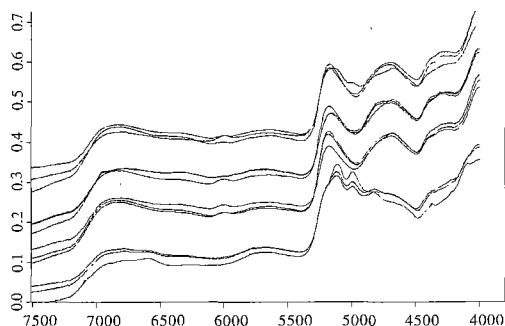


图 1 部分药用大黄样品及其伪品的近红外光谱图

1.3 数据处理 原谱分别用 OPUS 软件自带的聚类分析组件与第二军医大学药学院研发的近红外光谱-褶合变换-信息可视化-相似系数(CVS)分析软件^[5]处理。

2 结果和讨论

2.1 聚类分析结果 由图 1 可见,3 个不同产地的药用大黄与伪品大黄的近红外漫反射光谱比较相似,在做最初的聚类分析(未经任何条件优化,即未选择波数范围,未选择光谱预处理方法)时,正品与伪品大黄的分类有较严重交叉(图略)。经条件优化(波数范围 $4004 \sim 6997\text{cm}^{-1}$,光谱预处理方法:矢量归一化+21 点平滑后求一阶导数,聚类方法:Ward's 算法),实现了正品与伪品大黄的分类,但甘肃、青海、陕西产的药用大黄的分类仍有一定交叉(图 2)。

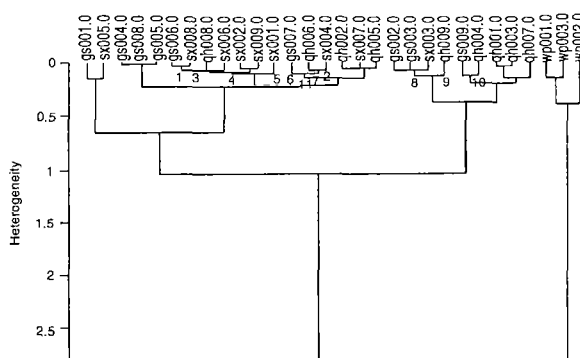


图 2 部分药用大黄样品及其伪品的聚类分析结果

2.2 褶合变换-信息可视化-相似系数分析结果

褶合变换把中药材的光谱信息转换成数学信息,显示药材 NIRDRS 吸收特性的细微变化,并对其进行可视化处理,以直观的图像形式显示结果,生动形象地描绘出数据所表达的内容及关系,提高了对信息的解析。相似系数是对可视化图谱的进一步处理,中药材样品相似程度越高,它们的近红外光谱越相似,对应的 CVS 相似系数越接近 1,反之亦然。图 3 为青海产药用大黄样品与伪品的近红外光谱-褶合变换(一阶)-可视化图谱,差异非常明显。表 1 列出了部分药用大黄样品及其伪品的 NIRDRS-褶合变换(一阶)相似系数处理结果,所有正品大黄与伪品的相似系数均小于 0.68,而所有正品大黄药材之间的相似系数均大于 0.81,可以以比较好地区分正品、伪品。相同产地的大黄药材之间的相似系数均大于 0.92,青海产大黄与甘肃、陕西产大黄的相似程度相对较小,提示它们尽管同为正品,但基源上相对较远。相似系数同样可以较好地区分不同产地的正品大黄。

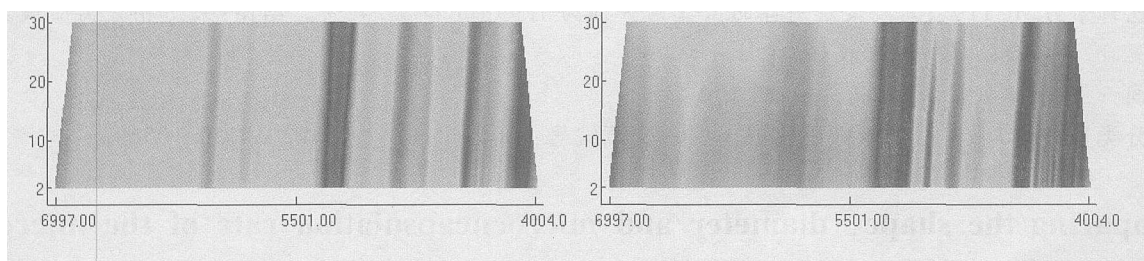


图 3 药用大黄样品(青海)及其伪品的近红外光谱-褶合变换-可视化图谱(一阶)

3 结论

NIRDRS 光谱技术可直接用于固体样品的测定,无需破坏样品及制样,操作简便、快速。聚类分

析对于差异较大的样品的鉴别比较成功,但当样品差异极其微小时,分类会有交叉,导致误判。褶合变换能揭示物质在整个 NIR 谱区内隐含的对光吸收的特征性变化,只要它们的化学成分不同,它们之间

表1 部分药用大黄样品及其伪品的 NIRDRS - 褶合变换相似系数(一阶)

样品 ¹⁾	gs001	gs002	gs003	sx001	sx002	sx003	qh001	qh002	qh003	wp001
gs001	1									
gs002	0.937	1								
gs003	0.949	0.940	1							
sx001	0.908	0.912	0.903	1						
sx002	0.887	0.899	0.900	0.954	1					
sx003	0.891	0.903	0.895	0.960	0.949	1				
qh001	0.819	0.814	0.821	0.845	0.856	0.829	1			
qh002	0.823	0.826	0.818	0.851	0.839	0.844	0.938	1		
qh003	0.827	0.830	0.819	0.855	0.848	0.859	0.940	0.951	1	
wp001	0.607	0.618	0.632	0.593	0.619	0.601	0.661	0.643	0.626	1

注: ¹⁾gs001~003为甘肃产大黄,sx001~003为陕西产大黄,qh001~003为青海产大黄,wp001为伪品。

的异细微差就可以显露出来,从而达到准确鉴别的目的,该法为客观评价中药材的来源提供了一种新的方法。

参考文献:

- [1] 杨成英. 大黄及其混伪品的鉴别[J]. 时珍国医国药, 2003, 14(12): 747.
 [2] 周群, 李静, 刘军, 等. 真伪大黄的二维相关红外光谱

[J]. 分析化学, 2003, 31(9): 1058.

- [3] 朱斌, 单磊, 刘荔荔, 等. 近红外光谱技术及其在天然产物分析中的应用[J]. 药学实践杂志, 2002, 20(3): 176.
 [4] 朱斌, 郑清明, 秦路平, 等. 20种金丝桃属植物的近红外漫反射光谱法鉴别[J]. 第二军医大学学报, 2003, 24(4): 455.
 [5] 肖杰, 吴玉田, 雷长海, 等. 中药近红外光谱的褶合变换与信息可视化技术[J]. 分析化学, 2003, 31(11): 1295.

收稿日期: 2005-04-04

单、复凝聚法制备酮康唑微囊的性状和包封率比较

刘倩¹, 高玮², 尚北城³ (1. 解放军总医院药材处, 北京 100853; 2. 北京市药品检验所, 北京 100035; 3. 解放军昆明总医院药剂科, 云南昆明 650032)

摘要 目的: 比较单、复凝聚法制备微囊的外观性状和包封率, 为进一步研究微囊的制备工艺打下基础。方法: 以酮康唑作为囊芯物, 用明胶和阿拉伯胶作囊材, 采用常规的单、复凝聚法分别制备酮康唑微囊, 并在光学显微镜下比较其外观性状; 采用单波长紫外分光光度法建立微囊中酮康唑含量测定方法, 在此基础上计算其药物包封率。结果: 2种方法所得的微囊均为白色粉末, 采用单凝聚法得到的微囊平均粒径为 32.20 μm, 相对包封率为 56.11%; 复凝聚法制备的微囊则分别为 7.99 μm 和 83.42%。结论: 采用相分离-凝聚法制备微囊时, 复凝聚法所得结果较好。

关键词 微囊; 单凝聚法; 复凝聚法; 酮康唑

中图分类号: R943

文献标识码: A

文章编号: 1006-0111(2005)03-0150-05

Comparing the shape, diameter and microencapsulation rate of the microcapsules produced by single coacervation and by complex coacervation

LIU Qian, GAO Wei, SHANG Bei-cheng (Pharmacy Department of General Hospital of PLA, Beijing 100853, China)

ABSTRACT Objective: To compare the microcapsules produced by single coacervation with that produced by complex coacervation, to sure which method was better. **Methods:** Using ketoconazole as core, and the gelatin-acacia gum as the sealing material, microcapsules were produced by single coacervation and complex coacervation respectively. Their shape and diameter were observed under the microscope, and the concentration of ketoconazole was measured by

作者简介: 刘倩(1975-), 女, 药师, E-mail: gwbidc@sina.com.