

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

G01N 21/17

G01N 21/59



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200310108358.8

[43] 公开日 2005 年 5 月 11 日

[11] 公开号 CN 1614391A

[22] 申请日 2003.11.3

[21] 申请号 200310108358.8

[71] 申请人 中国科学院上海应用物理研究所

地址 201800 上海市嘉定区嘉罗公路 2019 号

[72] 发明人 徐慧 尹娟娟 余笑寒 李文新

[74] 专利代理机构 上海智信专利代理有限公司

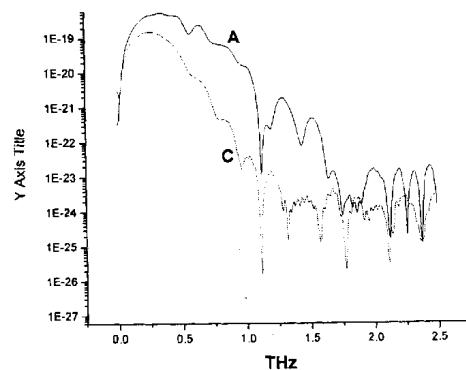
代理人 邓琪

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 3 页

[54] 发明名称 中草药真伪及质量鉴别的快速无损分析方法

[57] 摘要

本发明公开了一种对中草药真伪及质量鉴别的快速无损分析方法。其主要是利用 THz - TDS 装置测定已知和待测中草药在 THz 波段的指纹吸收谱, 经过对比图谱的相似程度用以鉴别药材真伪和鉴别药材提取工艺的改进。本发明的中草药真伪及质量鉴别的分析方法不仅对样品没有损害, 而且与现有的分析方法相比较, 可以大大地缩短测定时间。



1、一种中草药真伪及质量鉴别的快速无损分析方法，其特征在于包括以下步骤：

(1) 利用太赫兹时域光谱 THz-TDS 装置分别测定已知和待测中草药的 THz 时域光谱图，经过傅立叶变换，再对纵坐标取对数，得到中草药的指纹吸收图谱；

(2) 对比上述中草药的指纹吸收图谱，相同波段的指纹吸收峰图谱相近，则待测中草药为真药材，吸收峰弱，则待测中草药中化学组分含量减少，若图谱不同，则判为假药材。

2、根据权利要求 1 所述的中草药真伪及质量鉴别的快速无损分析方法，其特征在于第 (1) 步中所述的已知药材的指纹吸收图谱是利用太赫兹时域光谱 THz-TDS 装置分别测定已知药材各化学组份的 THz 时域光谱图，经过傅立叶变换，再对纵坐标取对数而得到的各组份的指纹吸收图谱。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的中草药真伪及质量鉴别的快速无损分析方法，其特征在于所述中草药为薄片或粉末状。

中草药真伪及质量鉴别的快速无损分析方法

技术领域

本发明涉及中草药真伪及质量鉴别的分析方法，具体地说，本发明涉及一种利用太赫兹（THz）时域光谱对中草药真伪及质量鉴别的快速无损分析方法。

背景技术

中草药学是研究中草药的一门科学。中草药学的研究范围很广，包括中草药的来源、栽培（或饲养）、采制、鉴定、化学成分、药理作用与临床应用等多方面。随着生产实际需要的增长和现代科学的迅速发展，研究中草药的鉴别特征和化学成分，以鉴定中草药的真伪优劣，才能保证人民用药的安全和有效。近来，中草药科学研究工作蓬勃发展，但药材鉴别方法尚不完善且费时费力，客观的质量标准还很缺乏。究其主要原因是中草药所含化学成分很复杂，通常有糖类、氨基酸、蛋白质、油脂、蜡、酶、色素、维生素、有机酸、鞣质、无机盐、挥发油、生物碱、甙类等。以当归为例，当归为伞形科植物。当归的根，含挥发油为 0.3%，油中含有特殊香气的丁烯基酞内酯及邻羧基苯正戊酮， $\Delta^{2,4}$ -二氢邻苯二甲酸酐和数种倍半萜烯类化合物等。

目前中药材及中成药的检验方法有性状鉴别、显微鉴别、理化鉴别、色谱分析、光谱分析及其他仪器分析等技术。当前，一项以分析手段标出中药特性共有峰的技术，已成为攻克这些难点的希望所在，也是国内外中药界研究的热点，它就是中药指纹图谱技术。中药指纹图谱包括各种色谱、光谱技术以及基因指纹图谱技术。这些指纹分析方法的特点是都需对样品用液体进行浸取、分离、浓缩等预处理，分析时间长，操作繁琐，测试结果在一定程度上依赖于预处理技术。检测结束，药材不再能用，因此，只能进行抽查检测。

基于飞秒激光的 THz 时域光谱是国际上近年来发展的一种新型技术。许多化合物由于分子间相互作用或其低频集体振动模式在 THz

频段有指纹吸收。植物的根、茎为介电材料，主要是纤维素，而 THz 波对于大多数介电材料是透明的，对于干燥的木材吸收很小。

发明内容

因此本发明的目的是提供一种利用 THz 时域光谱来对中草药（植物的根、茎）的成分进行整体检测，从而以快速无损分析方法鉴别其真伪及质量。

本发明的中草药真伪及质量鉴别的快速无损分析方法包括以下步骤：

（1）利用太赫兹时域光谱 THz-TDS 装置分别测定已知和待测中草药的 THz 时域光谱图，经过傅立叶变换，再对纵坐标取对数，得到中草药的指纹吸收图谱；

（2）对比上述中草药的指纹吸收图谱，相同波段的指纹吸收峰图谱相近，则待测中草药为真药材，吸收峰弱，则待测中草药中化学组分含量减少，若图谱不同，则判为假药材。

利用 THz 时域光谱作为中草药真伪及质量鉴别的分析方法可以不破坏样品，直接测量中草药在 THz 波段的指纹吸收，分析一个样品的过程缩短为 2 分钟，并且结果准确。不仅如此，由于太赫兹时域光谱 THz-TDS 的测量对象是原始的中草药，而不是中草药的提取物，因此，THz-TDS 测量结果保持了中草药完整的全部原始资料。

附图说明

图 1 为空白样品的 THz 时域光谱，纵坐标为 THz 脉冲的透射电场强度，横坐标 t 为时间延迟。

图 2 为当归的 THz 时域光谱，纵坐标为 THz 脉冲的透射电场强度，横坐标 t 为时间延迟。

图 3 为空白样品和当归的 THz 时域光谱经傅立叶变换再对纵坐标取对数的频谱，其中：横坐标为频率，纵坐标为 $\text{Log}T$ (T 为透过率)。

图 4 为浸泡前后当归的 THz 时域光谱经傅立叶变换再对纵坐标取对数的频谱，其中：横坐标为频率，纵坐标为 $\text{Log}T$ (T 为透过率)。

图 5 为空白样品和鹿茸的 THz 时域光谱经傅立叶变换再对纵坐标

取对数的频谱，其中：横坐标为频率，纵坐标为 $\text{Log}T$ (T 为透过率)。

图6为空白样品和西洋参的THz时域光谱经傅立叶变换再对纵坐标取对数的频谱，其中：横坐标为频率，纵坐标为 $\text{Log}T$ (T 为透过率)。

具体实施方式

以下通过具体实施例，对本发明的利用THz时域光谱对中草药真伪及质量鉴别的快速无损分析的方法作进一步说明。

实验仪器及原理

THz-TDS装置是美国光谱物理公司制造的钛宝石飞秒激光器和美国Zomega公司研制的THz系统，光谱测量范围为0.1-4 THz (波长3.3 mm-80 μm)，信噪比 >1000 ，谱分辨好于10GHz。

图谱测试条件为：激光功率为0.75W，脉冲宽度小于100fs，测量偏离电压16.18KHz，锁相时间为30ms，温度为室温，以下实施例均取22 $^{\circ}\text{C}$ ，空气湿度为 $\leq 41\%$ ，以下实施例均取41%。

原理：根据朗伯-比尔定律 $\lg \frac{I}{I_0} = abc$ ，其中 I 为透射光的强度， I_0 为入射光的强度。 $\frac{I}{I_0} = T$ ， T 为透射率， c 为被测物质含量， a, b 为常量。由该公式可知， $I_0 c = \frac{-\lg T}{ab}$ ，即，被测物质含量与其对光的吸收量成线性关系。本案中， c 为中草药中化学成份的含量， $\lg T$ 为图3、4、5和6的纵坐标，中草药中化学成份的吸收峰的强度与其含量成线性关系。而且朗伯-比尔定律具有加和性，对于由不同化学成分在相同波长处所引起的吸收峰的强度具有加和性，因此可以从图中数据得到中草药中化学成份的相对含量。

实施例1

取一标准当归药材薄片，放入聚乙烯薄膜袋中（聚乙烯对于THz波几乎是透明的），用THz-TDS装置首先测空白样品的THz时域光谱图（如图1所示），以后每次测定的THz时域光谱图都与之作差谱，然后测装有当归片的聚乙烯袋的THz时域光谱图（直接将样品放在装置的光路聚焦处，进行扫描），利用THz时域光谱处理软件（美国Zomega公司）对两个时域谱进行差减得到差谱，以扣除聚乙烯薄膜的影响，得到当归的THz时域光谱图，其结果如图2所示，对图2进行傅立叶

变换, 再对纵坐标取对数, 可得到当归药材在 1.5THz 附近有几个指纹吸收峰, 如图 3 所示, 其中: A 为空气图谱, C 为当归图谱。取纯品丁烯基酞内酯、邻羧基苯正戊酮, $\Delta^{2,4}$ -二氢邻苯二甲酸酐和倍半萜烯, 将他们与一定量高密度聚乙烯粉末混合压片 ($W_{\text{药品}}: W_{\text{聚乙烯}}=1:8$) (W 是样品的质量, 与聚乙烯混合一是为了减小光的散射, 二是减小样品的用量, 以下相同), 保持其厚度均一 (例如约 1mm), 将压好的药品片放入聚乙烯薄膜袋中测其 THz 时域光谱, 进行傅立叶变换再对纵坐标取对数, 得到当归的各个化合物的指纹吸收峰, 与当归的谱图进行对比, 找出当归相应指纹吸收峰所对应的化学组分, 用以鉴别药材的真伪。根据朗伯-比尔定律, 可以从图中数据得到当归中化学成分含量的相对多少。

实施例 2

取一标准当归药材, 将其粉碎过筛, 与一定量高密度聚乙烯粉末混合压片 ($W_{\text{药品}}: W_{\text{聚乙烯}}=1:8$), 保持其厚度约 1mm, 将压好的药品片放入聚乙烯薄膜袋中测其 THz 时域光谱, 进行傅立叶变换再对纵坐标取对数。将此药材粉末的谱图与药材的谱图进行对比可得出药材化学成分含量是否均一性信息。

实施例 3

取一标准当归药材薄片 5g, 放入烧杯中, 加 100mL 二次蒸馏水, 浸泡 24 小时换水, 重新加水后煮沸两小时, 再用二次水将当归漂洗五次, 于真空干燥箱中 60°C 烘干, 测其 THz 时域光谱图, 再进行傅立叶变换和对纵坐标取对数, 得到药材浸泡煮沸后其有效成分含量的变化。结果见图 4, 其中 A 为未浸泡当归图谱, C 为浸泡后当归图谱。从图中可看出, 浸泡后当归的指纹吸收峰强明显减小, 且吸收峰不再尖锐, 由此可用此法鉴别药材提取工艺的改进。

实施例 4

将当归换成鹿茸, 重复实施例 1、2 和 3 的步骤, 得到鹿茸片及其粉末在 THz 波段的指纹吸收峰和药材浸泡煮沸后其有效成分含量的

变化。图 5 为空白样品及鹿茸片在 THz 波段的指纹吸收峰，其中：A 为空气图谱，C 为鹿茸图谱。从图中可看出鹿茸在 3-5THz 区间有多个特征吸收峰。

实施例 5

将当归换成西洋参，重复实施例 1、2 和 3 的步骤，得到西洋参片及其粉末在 THz 波段的指纹吸收峰和药材浸泡煮沸后其有效成分含量的变化。图 6 为空白样品及西洋参片在 THz 波段的指纹吸收峰，其中：A 为空气图谱，C 为西洋参图谱。从图中可看出鹿茸在 1-2THz 区间有多个特征吸收峰。

上述实施例中药材是由上海东方药品科技实业有限公司购入。

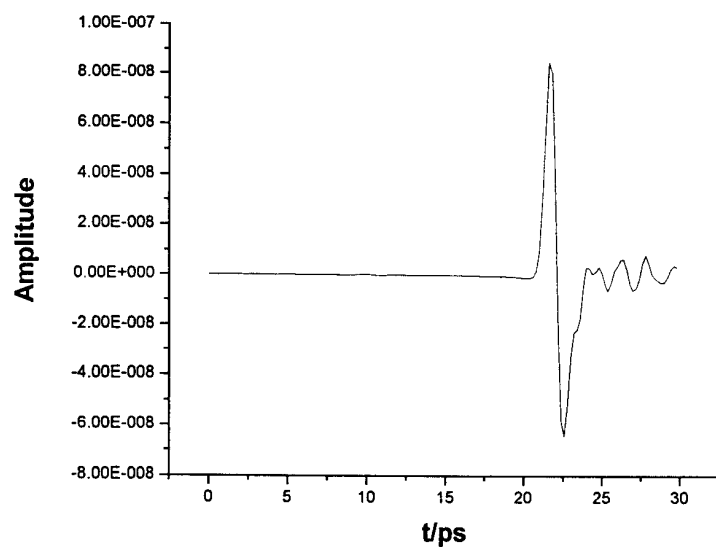


图 1

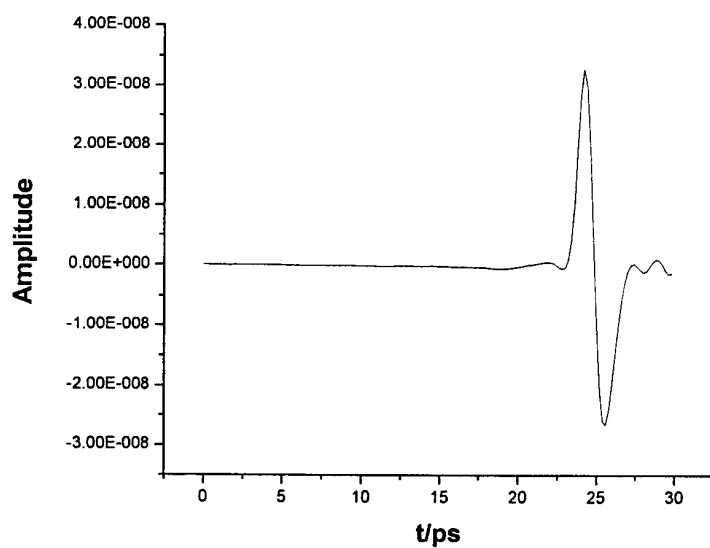


图 2

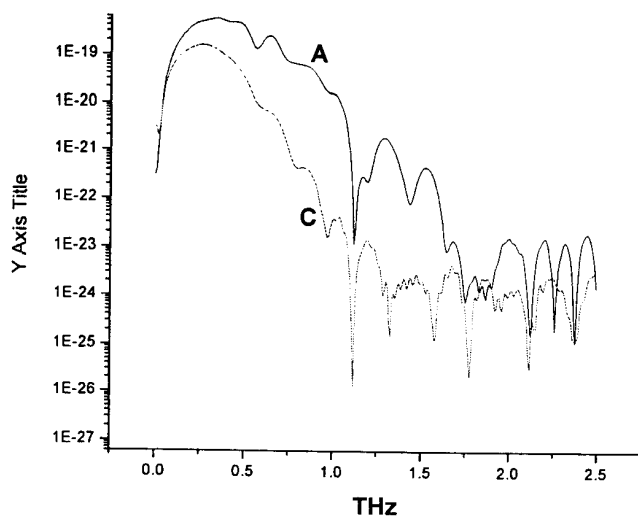


图 3

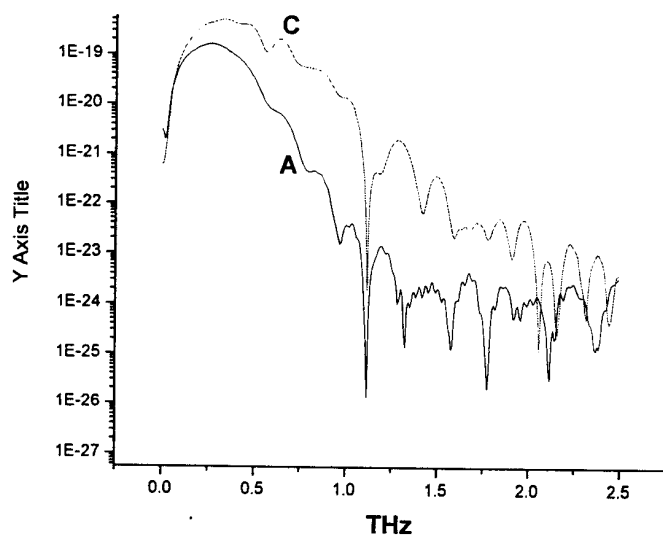


图 4

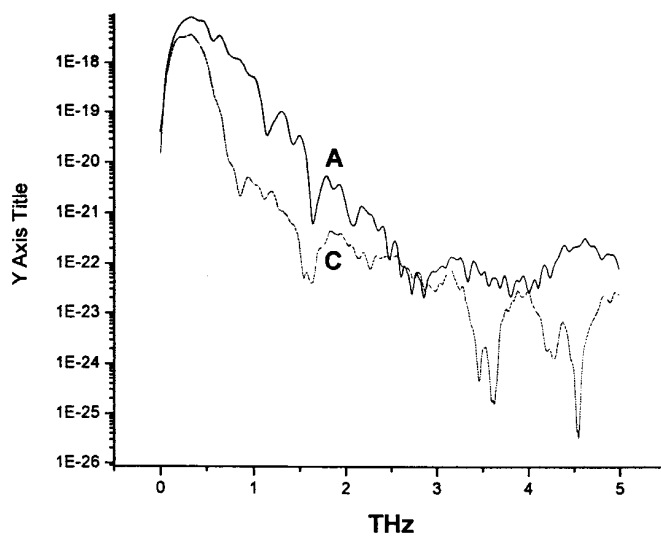


图 5

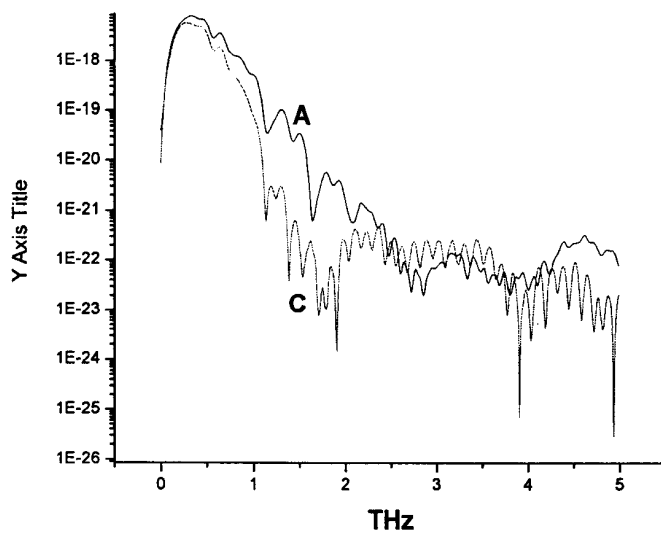


图 6