

党参及其水提取物的红外光谱研究

黄冬兰, 徐永群, 陈小康*

(韶关学院化学与环境工程学院, 广东韶关 512005)

摘要:采用傅里叶变换红外光谱法,并结合二阶导数红外光谱法,研究了党参原药材及其水提取物所含化学成分的红外谱图整体变化规律。结果表明,党参水提取物中主要为糖类成分,含有935、868、817、779 cm^{-1} 等一系列糖环的振动吸收峰,通过谱峰的指认可以判定党参水提取物中主要含有甘露糖、果糖和葡萄糖等单糖;水提取物药渣中则是提取后剩余的淀粉、纤维素、木质素等原药材的基体成分和一些不易溶于水的酯类、酮类和芳香类成分。

关键词:党参;水提取物;红外光谱

中图分类号:O657.33

文献标志码:A

文章编号:1006-6144(2014)03-417-04

党参为桔梗科植物党参 *Codonopsis pilosula* (Franch.) Nannf.、素花党参 *Codonopsis pilosula* Nannf. var. *modesta* (Nannf.) L. T. Shen 或川党参 *Codonopsis tangshen* Oliv. 的干燥根,它具有补气、益血、生津的功能^[1]。研究发现党参的主要成分有多糖、党参苷、甾醇类成分、三萜类成分、生物碱、内酯类成分、豆素类成分等^[2]。其中,党参多糖是党参中的有效成分之一。药理学研究表明,党参多糖具有增强免疫力、清除自由基和增强造血等作用^[3]。临床上现多采用水直接煎煮法提取党参多糖进行服药,因此,为了保证临床应用制剂的质量和进一步开发利用该类活性成分,研究党参水提取物的组成和各成分的含量显得非常重要。

傅里叶变换红外光谱法因其具有整体特征强、快速、简便、客观等特点,已被广泛地应用于中药的真伪、优劣鉴别,炮制和配伍规律的研究等^[4-8]。本文采用傅里叶变换红外光谱法,并结合二阶导数红外光谱法对党参原药材、水提取物和药渣进行了比对分析,从宏观角度研究党参水提取物所含化学成分的整体变化规律,从而阐明党参经水提后化学成分发生的一系列变化,从而为后续的化学成分分析和中药提取分离工艺的改进提供有效参考。

1 实验部分

1.1 主要仪器设备

Spectrum One 傅立叶变换红外光谱仪(Perkin Elmer 公司),采用 DTGS 监测器,光谱分辨率 4 cm^{-1} ,测量范围 4 000~400 cm^{-1} ,每个样品累计扫描 16 次。扫描时扣除 H_2O 和 CO_2 的干扰。

1.2 样品来源与制备

党参药材采自甘肃省陇西地区,由丽珠集团利民制药厂提供,经鉴定为桔梗科植物党参 *Codonopsis pilosula* (Franch.) Nannf. 的干燥根。将干燥的党参粉碎成粉末,过 200 目筛后,称取 20 g 用适量蒸馏水加热回流 2 次,每次 2 h,合并提取液冷冻干燥至冻干粉,得党参水提取物。提取后所剩的药渣烘干后,作为药渣试样备用。

收稿日期:2013-07-15

修回日期:2013-09-02

基金项目:广东省科技计划(No. 2006B35630010);韶关市科技计划(201009)

* 通讯作者:陈小康,男,教授,主要从事分子光谱分析的研究。

1.3 实验过程和数据处理

取党参各样品粉末与 KBr 混合研磨均匀后,压片测定,获得系列党参样品的红外谱图。二阶导数谱的获得采用 Perkin Elmer 公司 Spectrum v 5.0.1 操作软件,平滑点数为 13。

2 结果与讨论

2.1 党参原药材的红外光谱分析

图 1a 所示为党参原药材的红外光谱图,3 378 cm^{-1} 为 $-\text{OH}$ 伸缩振动吸收峰,2 930 cm^{-1} 为亚甲基 $\text{C}-\text{H}$ 反对称伸缩振动峰,1 737 cm^{-1} 为酯羰基 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰,1 636 cm^{-1} 为芳香族醛或酮结构的共轭羰基伸缩振动峰,1 241 cm^{-1} 为酯类 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动峰,而 1 054、1 033 cm^{-1} 等则为糖苷类 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动峰,935、868、818、777 cm^{-1} 为糖环的扩张振动和呼吸振动峰。糖环的特征峰中,935、818 cm^{-1} 为呋喃糖苷的特征吸收峰,分别由呋喃环的对称伸缩振动和呋喃环的 $\text{C}-\text{H}$ 变角振动造成^[9];多糖中如含有甘露糖组分,其红外光谱均呈现 870、810 cm^{-1} 左右的特征吸收峰^[10],党参原药材的红外光谱中出现明显的 868 cm^{-1} 特征吸收峰,可推测党参中含有甘露糖,而 810 cm^{-1} 峰由于被 818 cm^{-1} 峰掩盖而无法显示;777 cm^{-1} 为果糖和葡萄糖混合物的特征吸收峰,相关研究发现,按照果糖:葡萄糖=1:6 的配比进行混合,恰好可以得到 777 cm^{-1} 处的特征峰^[11]。以上的光谱特征说明党参原药材中含有酯类、糖苷类等物质,且党参药材中富含大量糖类,如甘露糖、果糖、葡萄糖等,这与文献报道^[9]一致。

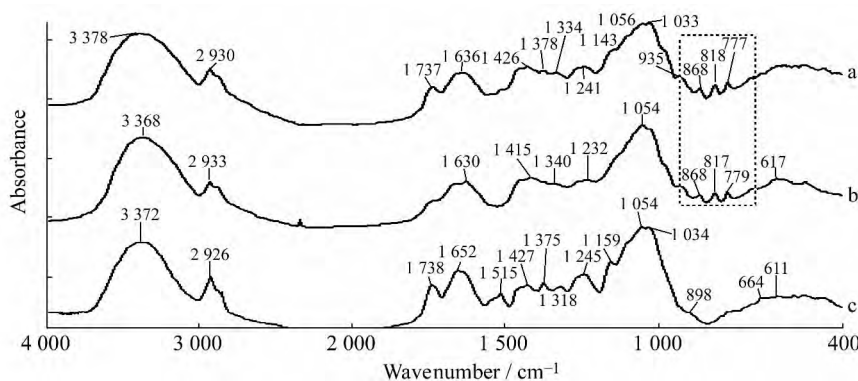


图 1 党参药材(a)、水提取物(b)、药渣(c)的红外光谱图

Fig. 1 FTIR spectra of *Radix Codonopsis* (a), water extract(b) and dregs of a decoction(c)

2.2 党参水提取物的红外光谱分析

图 1b 所示为党参水提取物的红外光谱图,其 3 368 cm^{-1} 为 $-\text{OH}$ 的伸缩振动峰,2 933 cm^{-1} 为亚甲基 $\text{C}-\text{H}$ 反对称伸缩振动峰,1 630、1 415 cm^{-1} 处的峰宽而强,分别对应于为共轭羰基 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰、 $(\text{O})\text{C}-\text{H}$ 弯曲振动吸收,1 054、935、868、817、779 cm^{-1} 等一系列特征峰对应于水提取物中糖环的振动吸收峰。党参水提取物的糖环振动峰与党参原药材的几乎一致,但也存在一些差别,譬如党参所含的果糖和葡萄糖的混合叠加峰 777 cm^{-1} 蓝移到了 779 cm^{-1} 处,这可能是党参在水提过程中由于物质受热时间较长,且药材中不同物质间相互作用,可导致党参药材中一些多糖的水解,从而使果糖和葡萄糖的比例发生了改变。

2.3 药材残渣的红外光谱分析

植物细胞壁的成分中,90%左右是多糖,10%左右是蛋白质、酶类以及脂肪酸等,细胞壁中的多糖主要是纤维素、半纤维素和果胶类,次生细胞壁中含有大量的木质素^[12]。当药材采用水提取法提取了水溶性成分后,植物药渣中固有的植物纤维多糖和植物蛋白类成分的特征吸收峰能明显地显示出来。图 1c 所示为药渣的红外光谱图,位于 1 739、1 244 cm^{-1} 的吸收峰包含酯类羰基 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰和 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动峰;位于 1 652 cm^{-1} 的宽峰包含酰胺 I 中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收和酮类物质的共轭羰基的伸缩振动,这说明经水提后的植物药渣中还残留有一些酯类成分、植物蛋白成分和酮类成分。木质素的红外光谱较为复杂,一般以 1 600、1 510、1 430 cm^{-1} 的芳香族骨架振动的吸收峰为其特征吸收峰^[13],图 1c 中可以看出药渣的 1 515、1 427 cm^{-1} 峰非常明显,而 1 600 cm^{-1} 附近的峰由于谱峰的叠加而无法显示,这表明药渣可

能含有木质素成分。一般认为纤维素的特征吸收峰为 $2\,900$ 、 $1\,425$ 、 $1\,370$ 、 895 cm^{-1} ，图 1c 中党参药渣在以上几个波数附近都有明显的振动，表明含有纤维素成分。党参药渣中没有出现 935 、 868 、 818 、 777 cm^{-1} 等一系列糖环的振动吸收峰，说明党参中的水溶性糖经水提后都已溶出。由以上的光谱分析可知，黄芪药渣中含有酯类化合物、酰胺、植物蛋白、黄酮类、木质素及纤维素等。

2.4 党参及其水提取物的二阶导数红外光谱分析

二阶导数谱可以在一定程度上剥离谱图的重叠峰，减少谱图的叠加，提高谱图的分辨率。进一步分析比较党参及其水提取物的二阶导数光谱。如图 2 所示，在水提取物的谱图上观察不到 $1\,738\text{ cm}^{-1}$ 的酯类羰基 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰，而在党参原药材和药渣的谱图上中有明显的 $1\,738\text{ cm}^{-1}$ 的酯类羰基 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰。此外，在水提取物的谱图上也观察不到 $1\,512$ 、 $1\,468\text{ cm}^{-1}$ 处木质素和芳香类物质的特征吸收峰，但党参原药材和药渣的木质素和芳香类物质的特征吸收峰却十分明显，药渣 $1\,512$ 、 $1\,468\text{ cm}^{-1}$ 两波数处的吸收峰的相对强度高于党参原药材，进一步说明党参原药材和药渣中均含有木质素和芳香类成分，且党参药渣中木质素和芳香类物质的相对含量要高于党参原药材。在 $1\,200\sim 750\text{ cm}^{-1}$ 区域内，党参原药材和党参水提取物中的 $1\,107$ 、 $1\,082$ 、 $1\,058$ 、 $1\,027$ 、 977 、 962 、 920 、 865 、 817 、 780 cm^{-1} 等特征峰对应于其中糖类成分的吸收，两者在此区域内的峰位置、峰形状和相对峰强度非常相似，但也存在一些差别，进一步证实了党参原药材中多糖与其经水提后所得的多糖在组成上的共性和差别。药渣中没有明显的糖类的吸收峰， $1\,163\text{ cm}^{-1}$ 附近是淀粉的特征峰， $1\,422$ 、 $1\,378$ 和 896 cm^{-1} 为纤维素的特征吸收峰， $1\,163\text{ cm}^{-1}$ 峰在药渣红外谱图中尖且强，说明药渣中淀粉含量较高。因此，通过对二阶导数谱的分析进一步验证了党参水提取物中主要为糖类成分，而水提取物药渣中则是提取后剩余的淀粉、纤维素、木质素等原药材的基体成分和一些不易溶于水的酯类、酮类和芳香类成分。

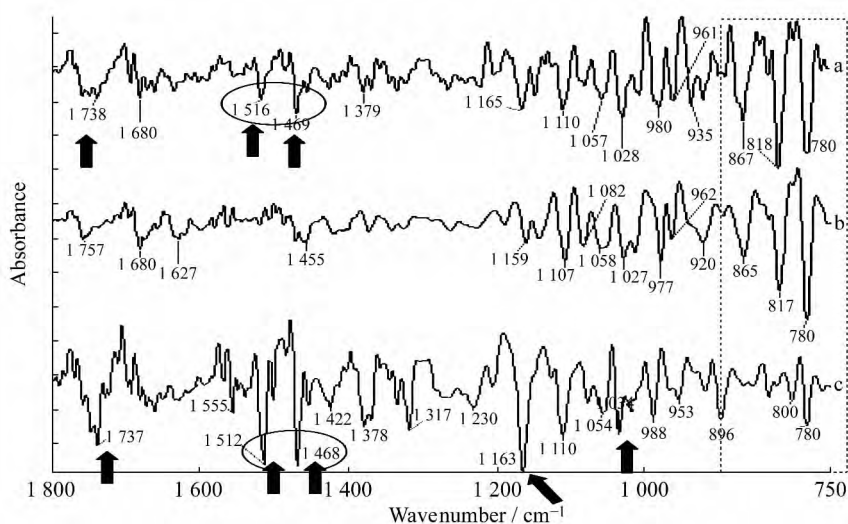


图2 党参原药材(a)、水提取物(b)、药渣(c)的二阶导数红外光谱图

Fig. 2 Second derivative infrared spectra of *Radix Codompsis* (a), water extract(b) and dregs of a decoction(c)

3 结论

采用一维红外光谱和二阶导数谱相结合对党参原药材、党参水提取物和药渣进行了分析研究，分别得出了各被测样品的红外指纹特征。结果表明，党参水提取物中主要为糖类成分，含有 935 、 868 、 817 、 779 cm^{-1} 等一系列糖环的振动吸收峰，通过谱峰的指认可以判定党参水提取物中主要含有甘露糖、果糖和葡萄糖等单糖；而水提取物药渣中则是提取后剩余的淀粉、纤维素、木质素等原药材的基体成分和一些不易溶于水的酯类、酮类和芳香类成分。红外光谱法研究中药，具有宏观、整体、直接、无损、快速的特点；同时还可提供被测样品中主要化学成分的定性和半定量信息。因此，通过分析比较从原药材到水提取物的红外谱图，可以宏观整体地把握中药水提取物的化学信息，从而为后续的化学成分分析和中药提取分离工艺的改进提供有效参考。

参考文献:

- [1] Pharmacopoeia Committee of Ministry of Health, the People's Republic of China(中华人民共和国药典委员会). Pharmacopoeia of the People's Republic of China(中华人民共和国药典 Vol. I)[M]. Beijing:Chemical Industry Press(北京:化学工业出版社),2005.
- [2] LIU En-li(刘恩荔),QIN Xue-mei(秦雪梅). Journal of Shanxi Medical University(山西医科大学学报)[J],2002,**33**(6):567.
- [3] CHEN Ke-ke(陈克克),WANG Zhen-zhi(王喆之). Progress in Modern Biomedicine(现代生物医学进展)[J],2007,**7**(4):635.
- [4] SUN Su-qin(孙素琴),ZHOU Qun(周群),Chen Jian-bo(陈建波). Analysis of Traditional Chinese Medicine by Infrared Spectroscopy(中药红外光谱分析与鉴定)[M]. Beijing(北京):Chemical Industry Press(化学工业出版社),2010:31.
- [5] XU Rong(徐荣),SUN Su-qin(孙素琴),LIU You-gang(刘友刚),CHEN Jun(陈君),LIU Tong-ning(刘同宁),CHEN Shi-lin(陈士林). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)[J],2010,**30**(4):897.
- [6] XU Mao-ling(徐茂玲),LI Hui-fen(李惠芬),ZHOU Qun(周群),YIN Quan(尹泉),SUN Su-qin(孙素琴),WU Xian-zhong(吴咸中). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)[J],2010,**30**(3):640.
- [7] LIU Yan(刘炎),ZHANG Gui-jun(张贵君),SUN Su-qin(孙素琴). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)[J],2010,**30**(1):42.
- [8] LIN Bing-ning(李冰宁),WU Yan-wen(武彦文),OUYANG Jie(欧阳杰),SUN Su-qin(孙素琴),CHEN Shun-cong(陈舜琮). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)[J],2011,**31**(4):979.
- [9] REN Li-jing(任丽靖),ZHANG Jing(张靖),LIU Zhi-cun(刘志存),SUN Run-guang(孙润广). Chinese Traditional and Herbal Drugs(中草药)[J],2008,**39**(7):986.
- [10] WU Shou-jin(吴寿金),ZHAO Tai(赵泰),QIN Yong-qi(秦永琪). Modern Chemistry of Component from Chinese Herbs(现代中草药成分化学)[M]. Beijing(北京):China Medical Science Press(中国医药出版社),2002:27.
- [11] Yu L,Sun S Q,Fan K F,Zhou Q,Isao N. Spectrochimica Acta Part A[J],2005,**62**:22.
- [12] WANG Zhong(王忠). Plant Physiology(植物生理学)[M]. Beijing(北京):China Agriculture Press(中国农业出版社),2000:18.
- [13] ZHANG Li-hua(张黎华). Journal of Yunnan University(云南大学学报)[J],2007,**29**(S1):205.

Analysis of *Codonopsis pilosula* and Its Water Extract by Infrared Spectroscopy

HUANG Dong-lan, XU Yong-qun, CHEN Xiao-kang*

(College of Chemistry and Environmental Engineering, Shaoguan University,
Shaoguan, Guangdong 512005)

Abstract: Infrared spectra of *Codonopsis pilosula* and its water extract were studied by using Fourier transform infrared spectroscopy and second derivative infrared spectroscopy. The results showed that there were abundance of saccharides in *Codonopsis pilosula* water extract. The location of the peaks at 935, 868, 817, 779 cm^{-1} were assigned to the vibrations of saccharide ring. These saccharides could be identified as the characteristic bands of manninotriose, glucose, laevulose. Furthermore, the residue of *Codonopsis pilosula* not only contained starch, cellulose, lignin, but also contained some substances, such as esters, ketones, aromatic compounds. FT-IR associated with second derivative infrared spectroscopy is a rapid, effective and simple analytical technique, which can provide valuable information about chemical constituents of medicinal extracts for guiding further chromatographic analysis and separation improvement.

Keywords: *Codonopsis pilosula*; Water extract; Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR); Second derivative infrared spectroscopy