

刺五加不同部位的红外光谱分析与鉴定

金哲雄¹, 徐胜艳¹, 孙素琴^{2*}, 周群²

1. 哈尔滨商业大学药学院, 黑龙江 哈尔滨 150076

2. 清华大学化学系生命有机磷化学及化学生物学教育部重点实验室, 北京 100084

摘要 采用红外光谱三级宏观指纹鉴定的方法对刺五加不同部位根、茎、叶原药材及总苷提取物的红外光谱图进行了整体的分析。原药材谱图显示,根和茎谱图较为相似,主要体现草酸钙和淀粉特征峰,而叶的草酸钙特征峰几乎消失,淀粉特征峰的峰形也变得不明显。总苷提取物的一维谱图显示根、茎、叶在 1 602, 1 514, 1452 cm^{-1} (苯环骨架振动)和 1 271 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$) 附近均有特征吸收,因此,推测三者共有的成分为酚苷类化合物。二阶导数谱图给出叶在 1 656 cm^{-1} (黄酮的 $\text{C}=\text{O}$) 附近特征峰明显强于根和茎,说明叶中黄酮类成分高于根和茎。二维谱图在 1 350 ~ 1 700 cm^{-1} 波段根和茎均体现苯环骨架振动的 5 个自动峰 1 636, 1 600, 1 521, 1 462, 1 453 cm^{-1} , 叶除了苯环骨架振动峰外还出现 1 656 cm^{-1} 黄酮类成分的 $\text{C}=\text{O}$ 振动,进一步证实叶中黄酮类成分高于根和茎。

关键词 红外光谱; 二阶导数谱; 二维相关光谱; 刺五加

中图分类号: O657.3 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2008)12-2859-05

引言

刺五加为五加科植物刺五加 (*Acanthopanax senticosus* (Rupr. et Maxim.) Harms.) 的干燥根及根茎或茎,具有益气健脾、补肾安神之功效^[1];主要分布在我国黑龙江、吉林、辽宁、河北等地;含有多种有效成分,其中主要是刺五加总苷、黄酮类和多糖类。总苷在根和根茎中的含量分别占干药材重量的 0.6% ~ 0.9% 和 0.6% ~ 1.5%,是主要药效成分;刺五加叶中含有大量黄酮类化合物亦可作为药用,槲皮素及相关的黄酮苷类化合物在刺五加叶中含量高达 37.25%^[2-4]。刺五加不同部位各项成分含量皆不同,药效亦不同,因此,对各部位成分的分析是有重要意义的。

红外光谱三级鉴定的方法用于中药材的鉴定及质量控制具有真实、宏观、整体的特点^[5-7]。目前采用红外光谱法分析鉴定中药材的报道已有很多,例如 FTIR 法验证白芥子药材在炒制过程中发生的化学变化主要是蛋白质变性及多糖的分解;采用二维相关红外光谱法鉴别真伪甘草等^[8-16]。本文采用红外光谱、二阶导数谱和二维相关红外光谱分析了中药刺五加不同部位的红外指纹特征,为刺五加药材的整体鉴别提供了新方法。

1 实验部分

1.1 仪器设备与附件

FTIR 红外光谱仪为美国 Perkin Elmer 公司的 Spectrum GX, DTGS 检测器,分辨率 4 cm^{-1} , 测量范围: 4 000 ~ 400 cm^{-1} , 扫描信号累加 16 次, OPD 速度为 0.2 $\text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 扫描时实时扣除水和 CO_2 的干扰。50-886 型变温附件 (Love Control 公司), 控温范围: 50 ~ 120 $^{\circ}\text{C}$, 每隔 10 $^{\circ}\text{C}$ 进行一次红外光谱扫描, 升温速率为 2 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

1.2 样品来源及试剂

刺五加药材于 2006 年采自黑龙江省尚志市帽儿山, 由哈尔滨商业大学药学院金哲雄教授鉴定; 实验所用试剂均为分析纯。

1.3 样品制备

将刺五加根、茎、叶分别干燥粉碎, 各取 5g, 按照提总苷的方法, 采用 60% 乙醇 6 倍量, 超声提取 30 min, 提取 2 次, 合并提取液; 石油醚脱脂, 水饱和正丁醇萃取 2 次, 合并正丁醇液。用旋转蒸发器回收正丁醇, 浓缩至一定程度转入小烧杯, 自然挥干正丁醇, 得到刺五加不同部位的固体浸膏。

将刺五加不同部位的原药材和总苷提取物采用 KBr 压

收稿日期: 2007-08-28, 修订日期: 2007-11-28

基金项目: 科技部“十五”重大科技攻关项目和重大技术标准研究专项课题项目 (2002BA906A29-4) 资助

作者简介: 金哲雄, 1952 年生, 哈尔滨商业大学药学院副院长 e-mail: jin-ai-pu@vip.163.com *通讯联系人

片制样,测定红外光谱图。总苷提取物的 KBr 盐片放在变温池内,通过程序控制升温,从 50~120 每隔 10 进行原位实时扫描红外谱图,获得动态光谱集。

1.4 数据处理

二阶导数谱的获得采用 13 点平滑;二维红外相关谱图的获得采用清华大学自行研制的二维相关分析软件进行分析处理。

2 结果与讨论

2.1 刺五加根、茎、叶不同部位原药材的红外光谱分析

观察刺五加根、茎、叶不同部位的一维谱图(图 1 和图 2)及表 1 中可看出:刺五加根和茎的谱图较为相似,谱图中、1 317, 781, 662 和 517 cm^{-1} 附近的特征峰体现了草酸钙的存在,这与显微鉴定的结果相一致;其中 1 622 cm^{-1} 附近强而宽的特征峰除了体现草酸钙外还应该包含了其他成分。1 200~900 cm^{-1} 范围宽而强的阶梯峰则证明了淀粉类物质的存在。此外,茎在 1 739 cm^{-1} (C=O)和 1 244 cm^{-1} (C—O—C)附近的峰强强于根,推测茎中饱和脂肪酸酯类成分的含量要高于根。叶的谱图中整个峰形都较为圆钝,峰的

重叠较严重,但隐约可见 1 317 和 780 cm^{-1} 两个草酸钙的特征峰。对比根、茎、叶 1 622 和 1 200~900 cm^{-1} 淀粉特征峰 2 处的峰高可看出,根和茎两者峰高相当,后者略高于前者,而叶的谱图中后者明显低于前者,说明叶中淀粉类成分的含量低于根和茎。

Table 1 Peak wave number of sample of different parts of *Acanthopanax senticosus* Harms

样品	特征峰位(cm^{-1})				
刺五加根	1 622	1 317	781	665	517
	1 155	1 076	1 033		
	2 928	1 511	1 422	1 375	1 244
刺五加茎	1 621	1 317	781	662	517
	1 158	1 054			
	2 922	1 737	1 509	1 424	1 375 1 245
刺五加叶	1 607	1 317	780	666	
	1 157	1 056		885	
	2 925	1 423	1 268		
草酸钙	1 618	1 318	782	662	516
淀粉	1 158	1 080	1 015	997	

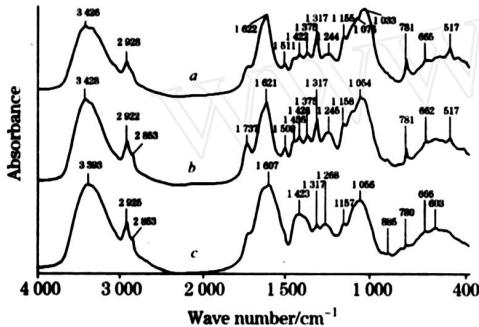


Fig. 1 FTIR spectra of raw radix, stem and leaf of *Acanthopanax senticosus* Harms
a: Radix; b: Stem; c: Leaf

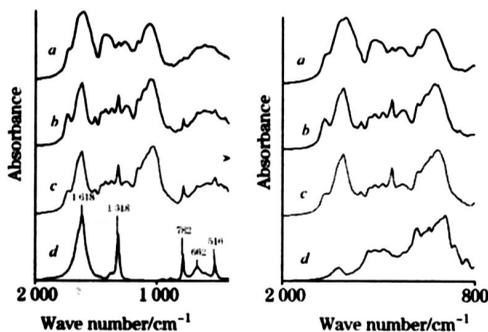


Fig. 2 FTIR spectra of raw radix, stem and leaf of *Acanthopanax senticosus* Harms and calcium oxalate from 2 000 to 400 cm^{-1} (left), and FTIR spectra of raw radix, stem and leaf of *Acanthopanax senticosus* Harms and starch from 2 000 to 800 cm^{-1} (right)
(a); a: Leaf; b: Stem; c: Radix; d: Calcium oxalate;
(b); a: Leaf; b: Stem; c: Radix; d: Starch

2.2 刺五加不同部位总苷提取物的一维红外光谱图

刺五加主要有效成分为总苷,因此,本实验采取提取总苷的方法除去草酸钙以及植物淀粉、纤维素等的干扰。除去以上干扰因素观察图 3,刺五加根、茎、叶提取物在 1 800~400 cm^{-1} 指纹区特征峰明显增多,给出的信息更加丰富。比较 3 张图共同的特征就是 1 602, 1 514, 1 452 cm^{-1} (苯环骨架振动)和 1 271 cm^{-1} (C=O)附近均有特征吸收,推测三者共有的成分为酚苷类化合物。而 855, 816, 773 cm^{-1} 附近的 C—H 面外弯曲振动吸收则体现了三者苯环上取代基个数(或位置)相同(或相近)。不同的是三者分别在 1 700, 1 691, 1 696 cm^{-1} 有羰基吸收峰,并且在 1 200~1 000 cm^{-1} 范围内有一系列的 C—O 吸收峰,但峰位不尽相同,再加上 1 600~1 450 cm^{-1} 苯环的骨架振动,推测三者均含芳族酯类化合物,但具体结构不同。由 1 200~1 000 cm^{-1} 范围内的多重峰(C—O)还可看出,刺五加根、茎、叶提取物中苷类成分占大

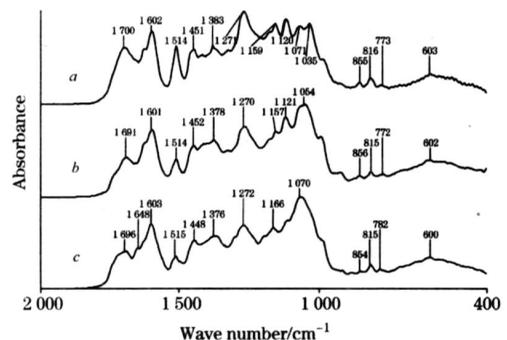


Fig 3 FTIR spectra of total glycoside extract of the different parts of *Acanthopanax senticosus* Harms from 2 000 to 400 cm^{-1}
a: Extract of radix; b: Extract of stem; c: Extract of leaf

多数,只是具体成分不同而已,同时也说明了提取总苷的工艺较合理。此外,叶提取物在 $1\ 070\ \text{cm}^{-1}$ (C—O) 处特征峰最强,结合 $1\ 648\ \text{cm}^{-1}$ (C=O) 处吸收峰及苯环的骨架振动表明叶中含黄酮类成分较高。

2.3 刺五加不同部位总苷提取物的二阶导数谱图

为了放大指纹特征我们进一步获取了各提取物的二阶导数谱,见图 4。

二阶导数谱进一步提高了谱图的分辨率,给我们提供了

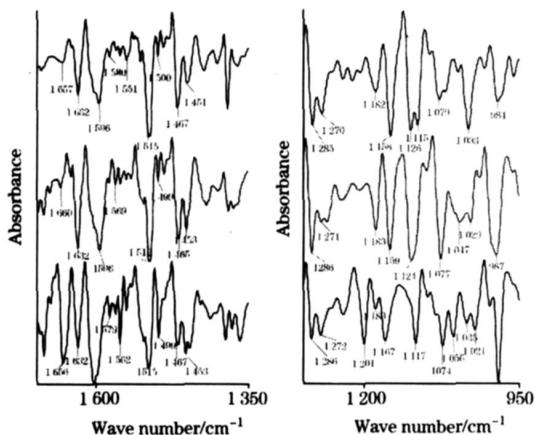


Fig 4 Second derivative IR spectra of total glycoside extract of the radix, stem and leaf of *Acanthopanax senticosus* Harms, left $1\ 700 \sim 1\ 350\ \text{cm}^{-1}$, right $1\ 300 \sim 950\ \text{cm}^{-1}$

a: Extract of radix; b: Extract of stem; c: Extract of leaf

更多的信息。首先,从图(a)中可看到该波段根、茎、叶提取物整体峰形比较相似,其中 $1\ 596$, $1\ 562$, $1\ 515$, $1\ 500$ 和 $1\ 450\ \text{cm}^{-1}$ 附近的特征峰体现着苯环的骨架振动,结合图(b)中 $1\ 285\ \text{cm}^{-1}$ 处 C—O 吸收峰(对应一维谱图的 $1\ 271\ \text{cm}^{-1}$) 和 $1\ 200 \sim 1\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 范围内的 C—O 吸收峰说明了三者共有的成分为酚苷类化合物,与一维谱图分析结果相一致。仔细观察图(a)可见叶提取物在 $1\ 656\ \text{cm}^{-1}$ (C=O) 附近的吸收峰峰高明显高于根($1\ 657\ \text{cm}^{-1}$) 和茎($1\ 660\ \text{cm}^{-1}$),且 $1\ 562$ 和 $1\ 499\ \text{cm}^{-1}$ 两峰峰高与 $1\ 515\ \text{cm}^{-1}$ 附近峰高比明显高于根、茎,结合苯环骨架振动和图(b)中 C—O 吸收峰说明叶中黄酮类成分含量高于根和茎。

2.4 刺五加不同部位总苷提取物的二维相关光谱

我们再通过二维相关红外光谱技术来印证刚才分析的一维图和二阶导数图的结果。图 5(a)和(b)分别为根、茎、叶提取物在 $950 \sim 1\ 300\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 350 \sim 1\ 700\ \text{cm}^{-1}$ 两个波段范围的二维相关红外光谱图。(a)图波段主要体现 C—O 振动基团,图中所示根、茎、叶提取物在该波段差别比较大,说明三者虽都含 C—O 基团,但各基团的热敏性并不相同,可能是基团结构以及所处环境不同导致。(b)图所示 $1\ 350 \sim 1\ 700\ \text{cm}^{-1}$ 波段根和茎提取物谱图非常相似,对角线上均出现 5 个自动峰: $1\ 636$, $1\ 600$, $1\ 521$, $1\ 462$, $1\ 453\ \text{cm}^{-1}$; 叶提取物也呈现 5 个自动峰 $1\ 656$, $1\ 603$, $1\ 526$, $1\ 460$, $1\ 451\ \text{cm}^{-1}$, 其中 $1\ 656\ \text{cm}^{-1}$ 为黄酮类成分的 C=O 振动,其他峰位与根、茎提取物相近,均为苯环骨架振动,说明三者共有苯环结构,且该结构基团热敏性高、较活跃,并且叶中的黄酮类成分要高于根和茎,此结论亦与一维和二阶导数谱图分析结果相一致。

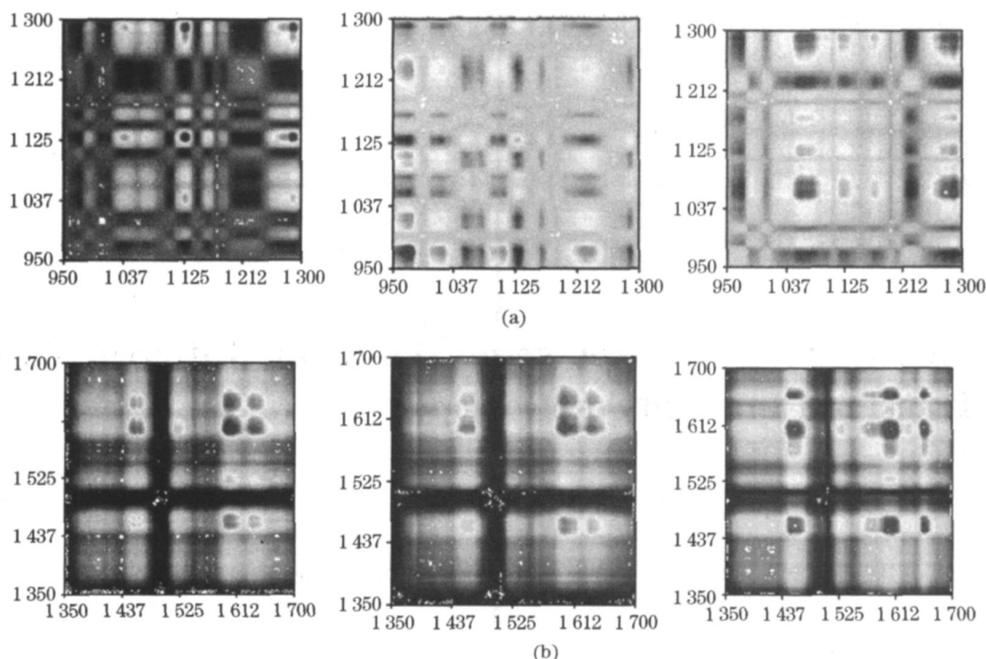


Fig 5 2D correlation spectra of extract of radix(left), stem(middle) and leaf(right) from 950 to $1\ 300\ \text{cm}^{-1}$ (a) and from $1\ 350$ to $1\ 700\ \text{cm}^{-1}$ (b)

3 结 论

通过红外光谱三级宏观指纹鉴定的方法分析了刺五加根、茎、叶的红外谱图,从宏观上比较了三者成分的差异。

根和茎原药材谱图主要特征峰均为草酸钙和淀粉,而叶的总体峰形较圆钝,特征不明显。比较根、茎、叶总苷提取物的—维谱图、二阶导数谱和二维相关谱图得出三者共有的成分为酚苷类化合物,其中叶中黄酮类成分要高于根和茎。

参 考 文 献

- [1] Pharmacopoeia Committee of the Ministry of Public Health(卫生部药典委员会编). Pharmacopoeia of the People's Republic of China (Vol.) (中华人民共和国药典·第一部). Beijing: People's Medical Publishing House(北京:人民卫生出版社). 2005. 143.
- [2] WANG Zhi-rui, LIN Jing-ming, ZHANG Zhong-yi(王志睿,林敬明,张忠义). Journal of Chinese Medicinal Materials(中药材), 2003, 26(8): 603.
- [3] CHEN Mao-lian(陈貌连). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2002, 30(6): 690.
- [4] Jung H J, Park H J, Kim R G, et al. Planta Medica, 2003, 69(7): 610.
- [5] ZHANG Gui-jun(张贵君). Identification of Traditional Chinese Medicine(TCM)(中药鉴定学). Beijing: Science Press(北京:科学出版社), 2002. 297.
- [6] ZHOU Yu-xin(周玉新). The Modern Identify Technique of Chinese Herbal Medicines(现代中药鉴定技术). Beijing: Chemical Industry Press(北京:化学工业出版社), 2004. 230.
- [7] SUN Su-qin, ZHOU Qun, QIN Zhu(孙素琴,周群,秦竹). Atlas of Two-Dimensional Correlation Infrared Spectroscopy for Traditional Chinese Medicine Identification(中药二维相关红外光谱鉴定图集). Beijing: Chemical Industry Press(北京:化学工业出版社), 2003.
- [8] LI Zhao-kui, SUN Cai-hua, LI Mei-qin(李兆奎,孙彩华,李美琴). Strait Pharmaceutical Journal(海峡药学), 2005, 17(3): 91.
- [9] ZHANG Gui-zhi, ZHANG Jing(张桂芝,张婧). Shizhen Medicine and Materia Medica Research(时珍国医国药杂志), 2006, 17(6): 1026.
- [10] PAN Yan-li, ZHANG Gui-jun, SUN Su-qin(潘艳丽,张贵君,孙素琴). Chinese Traditional Patent Medicine(中成药), 2006, 28(2): 172.
- [11] YANG Qun, XU Xue-sen, DONG Qin(杨群,徐学森,董勤). Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory(光谱学实验室), 2006, 23(2): 383.
- [12] LIU Shu-hua, ZHANG Xue-gong, ZHOU Qun, et al(刘沐华,张学工,周群,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(4): 629.
- [13] YU Lu, SUN Su-qin, ZHOU Qun, et al(郁露,孙素琴,周群,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(12): 2181.
- [14] A YIGULI Tashi, ZHOU Qun, DONG Xiao-ou, et al(阿依古丽·塔西,周群,董晓鸥,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(7): 1238.
- [15] LI Yan, WU Ran-ran, YU Bai-hua, et al(李燕,吴然然,于佰华,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(10): 1846.
- [16] HAO Chao-yun, CHENG Cun-gui, LIU Peng(郝朝运,程存归,刘鹏). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(1): 38.

Analysis of *Acanthopanax Senticosus* Harms for Different Parts Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy

JIN Zhe-xiong¹, XU Sheng-yan¹, SUN Su-qin^{2*}, ZHOU Qun²

1. Pharmic College of Harbin University of Commerce, Harbin 150076, China

2. Key Laboratory of Bioorganic Phosphorus Chemistry & Chemical Biology (Ministry of Education), Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China

Abstract In the present paper, raw radix, stem and leaf and the total glycoside extract of them of *Acanthopanax senticosus* Harms were studied *via* the multi-steps IR macro-fingerprint method. The spectra of raw medicinal materials show that the spectra of radix and stem are similar and mainly show characteristic peaks of calcium oxalate and starch, whereas the characteristic peaks of calcium oxalate of leaf almost disappear and the shape of characteristic peak of starch also gets un conspicuous. The FT-

IR spectra of total glycoside extract of radix, stem and leaf present characteristic peaks at $1\ 602$, $1\ 514$, $1\ 452\ \text{cm}^{-1}$ (vibration of phenyl framework) and $1\ 271\ \text{cm}^{-1}$ ($\text{C}=\text{O}$), respectively, therefore, the authors speculated that their mutual component is the compound of phenolic glycoside. Through observing the second derivative IR spectra of the total glycoside extract of different parts of *Acanthopanax senticosus* Harms, the authors found that the characteristic peak of leaf is stronger than that of radix and stem at $1\ 656\ \text{cm}^{-1}$ (flavone $\text{C}=\text{O}$), this proves that the quantity of component of flavone in the leaf is higher than that in the radix and stem. In the two-dimensional correlation spectra, the radix and stem both have five automatic peaks (vibration of phenyl framework) in $1\ 350\text{--}1\ 700\ \text{cm}^{-1}$, whereas the leaf still shows another automatic peak at $1\ 656\ \text{cm}^{-1}$ (flavone $\text{C}=\text{O}$), and this further proves that the quantity of component of flavone in the leaf is higher than that in the radix and stem.

Keywords Infrared spectroscopy; Second derivative IR spectroscopy; Two-dimensional IR correlation spectroscopy; *Acanthopanax senticosus* Harms

*Corresponding author

(Received Aug. 28, 2007; accepted Nov. 28, 2007)

《光谱学与光谱分析》2009 年征订启事

欢迎投稿 欢迎订阅

《光谱学与光谱分析》1981 年创刊, 国内统一刊号: CN 11-2200/O4, 国际标准刊号: ISSN 1000-0593, CODEN 码: GYGFED, 国内外公开发售, 大 16 开本, 288 页, 月刊; 是中国科协主管, 中国光学学会主办, 钢铁研究总院、中国科学院物理研究所、北京大学、清华大学共同承办的学术性刊物。北京大学出版社出版, 每期售价 35.00 元, 全年 420 元; 国内邮发代码 82-68, 国外发行代码 M905。刊登主要内容: 激光光谱测量、红外、拉曼、紫外、可见光谱、发射光谱、吸收光谱、X 射线荧光光谱、激光显微光谱、光谱化学分析、国内外光谱化学分析领域内的最新研究成果、开创性研究论文、学科发展前沿和最新进展、综合评述、研究简报、问题讨论、书刊评述。

《光谱学与光谱分析》适用于冶金、地质、机械、环境保护、国防、天文、医药、农林、化学化工、商检等各领域的科学研究单位、高等院校、制造厂家、从事光谱学与光谱分析的研究人员、高校有关专业的师生、管理干部。

《光谱学与光谱分析》为我国首批自然科学核心期刊, 中国科协优秀科技期刊, 中国科协择优支持基础性、高科技学术期刊, 中国科技论文统计源刊, “中国科学引文数据库”, “中国物理文摘”, “中国学术期刊文摘”, 同时被国内外的 CSCD, SCI, AA, CA, Ei, MEDLINE 等文献机构收录。根据国家科技部信息研究所发布信息, 中国科技期刊物理类影响因子及引文量《光谱学与光谱分析》都居前几位。欢迎国内外厂商在《光谱学与光谱分析》发布广告 (广告经营许可证: 京海工商广字第 8094 号)。

《光谱学与光谱分析》的主编为黄本立院士。

欢迎新老客户到全国各地邮局订阅, 若有漏订者可直接与光谱学与光谱分析期刊社联系。

联系地址: 北京市海淀区学院南路 76 号, 光谱学与光谱分析期刊社 邮政编码: 100081

联系电话: 010-62181070, 62182998

电子信箱: chngpxygpfx@vip.sina.com; 修改稿专用邮箱: gp2008@vip.sina.com

网 址: <http://www.gpxygpfx.com>