

几种车前草二维红外相关光谱的分析研究

王传贝 张正方 唐军 王强

(新疆大学理化测试中心 乌鲁木齐市胜利路 14 号 830046)

摘 要 采用二维相关红外技术,并借助于变温过程所跟踪的动态光谱进行分析研究,分析鉴别了来自不同地区的车前草。对不同地区车前草的峰位、峰形、峰强进行比较,可知它们的一维谱图没有明显的区别,而二维相关谱图中,异步图差异比较明显。凭借二维红外相关谱上的自动峰和交叉峰可以较直观的鉴别不同产地的车前草,而且还可以揭示其两者相应各官能团的变化规律。该法快速、准确,可作为中药材鉴定提供一种方法和手段。

关键词 二维相关红外; 车前草; 同步; 异步

中图分类号: O 657. 33

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2009)04-0918-04

1 前言

车前是车前科(*Plantaginaceae*)车前属(*Plantago*)植物,为常用中药。车前草又名车前子、牛舌草、猪耳朵草,为车前科车前属多年生草本植物,种子和全草皆可入药。车前草主要以嫩叶和芽供食用,具有清热、利尿、明目、祛痰功能,是一种有待大规模开发的新兴保健山野蔬菜。车前主要化学成分有车前苷、桃叶珊瑚苷、胆碱、腺嘌呤、黄酮类、有机酸、糖蛋白、油脂、脂肪酸^[1],使其具有多种多样的生物活性和保健功能,在医药、食品等各方面具有极大的开发潜力。

随着计算机技术的高速发展,高通量、高分辨、高信噪比的傅里叶变换红外光谱(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)技术不但是一种常用的结构分析技术^[2,3],同时各个学科领域的研究中发挥重大的作用。尤其是在药用动、植物的真伪优劣的快速鉴别研究方面。近年来,随着二维红外相关光谱技术(Two Dimensional Infrared Correlation Spectroscopy, 2D FTIR)的扩展,提高红外光谱图的分辨率,并在揭示分子内/分子间的相互作用及判断分子各官能团反应的先后顺序研究中发挥作用,增强谱图的识别能力^[4,5]。本文采用红外光谱法,并结合二维相关红外分析技术,分析研究文中采用二维相关红外技术分析不同产地车前草的一维谱图峰位、峰形、峰强的区别,以及在二维谱图的同步、异步图中表现出的差异,来鉴别不同产地车前草。

2 实验部分

2.1 仪器条件

实验所用仪器为Bruker公司的VERTEX 70型傅里叶变换红外光谱仪,光谱扫描范围650—4000 cm^{-1} ,MCT检测器,分辨率4 cm^{-1} ,扫描次数100次。红外光谱仪另附有变温附件Harrick公司可控温反射附件,控温范围:40—130。

联系人,手机: (0)13639933814; E-mail: 653620337@qq.com

作者简介: 王传贝(1978—),男,山东省费县人,硕士研究生,主要从事无机及分析化学的研究工作。

收稿日期: 2009-03-04; 接受日期: 2009-03-19

2.2 样品来源

不同车前草药材购自于新疆神州通医药公司, 经新疆自治区中医院王志峰教授主任医师鉴定符合《中华人民共和国药典》(2005)。将药材样品充分粉碎均匀, 过 200 目筛后, 样品与溴化钾(优级纯)粉末一起以 $w(\text{样品}) : w(\text{KBr}) = 4 : 6$ 混合均匀, 装在变温附件的样品架上测定光谱图, 从 40—130 °C, 等间隔(10 °C)采样。

2.3 数据处理

实验中所涉及到的数据处理软件采用 Bruker 公司的 OPUS 软件进行二维相关分析。

3 结果与讨论

3.1 三种不同产地车前草的一维谱图分析

各种车前草的一维谱图差别不大(见图 1), 如图所示, 3300cm^{-1} 附近的吸收峰为车前草中所含成分的羟基吸收峰, 无论是峰的位置, 峰形以及峰强都很相似, 各种车前草的甲基的 C—H 键不对称和对称伸缩振动频率在 2931cm^{-1} , 在 1730cm^{-1} 左右的较强的羰基吸收峰。而在 1053cm^{-1} 处有较强的 C—O 振动吸收峰。

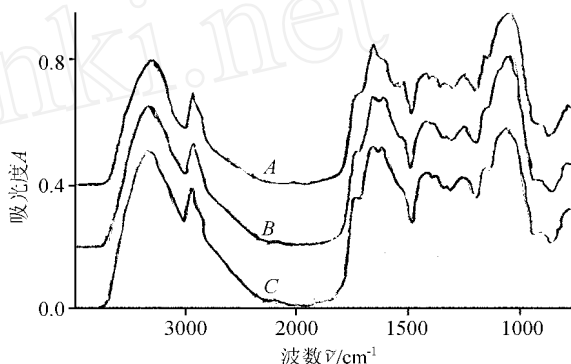


图 1 不同产地车前草红外光谱图

A——河北; B——江苏; C——四川。

3.2 车前草在不同温度下一维谱图分析

通过一维谱图研究表明四川产车前草在 40—130 °C 温度范围内变化不大, 如图 2 所示。

3.3 不同产地车前草的二维红外分析

为了更明显地区分各种车前草在 40—130 °C 温度范围内的变化及各种车前草之间的区别, 我们引入二维相关红外的概念。

应用二维傅里叶变换红外(2D-FTIR)相关光谱学分析方法, 用温度变化作为外界环境干扰, 得到几种车前草的一系列动态变化的红外吸收光谱, 见图 3。在同步图中, 河北车前草相关谱在对角线上出现了一个较强的自动峰, 它所对应的基团振动峰的位置处于 1053cm^{-1} 附近, 说明该吸收峰所对应的基团随着温度的升高变化比较明显。同样, 在江苏车前草、四川车前草相关谱中的对角线上也出现了一个自相关峰, 它所对应的基团振动峰的位置也在 1053cm^{-1} 附近, 说明这些吸收峰所对应的基团随着温度的升高变化也比较明显。

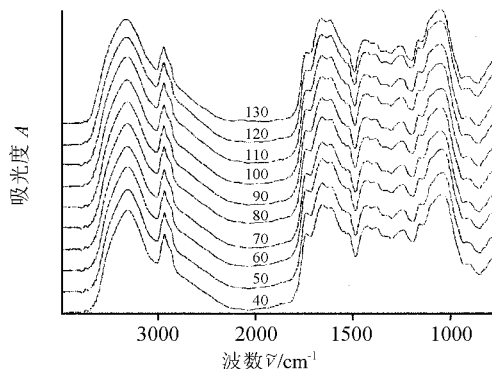


图 2 不同温度四川产车前草红外光谱图

在河北产车前草同步相关谱中, 在 $1053\text{—}910\text{cm}^{-1}$ 光谱区域内, 由 1056cm^{-1} 处 C—O 键伸缩振动与 910cm^{-1} 处的弱吸收峰相关, 产生了一对同步交叉峰, 而在异步相关谱的相应位置, 没有明显的异步交叉峰, 根据两吸收峰相关关系规则, 说明在此区域内 1053cm^{-1} 处 C—O 键振动吸收峰与 910cm^{-1} 处的吸收峰的变化是同步的。在江苏产车前草 1053cm^{-1} 处的 C—O 基团振动吸收峰与 910cm^{-1} 处吸收峰相关产生的交叉峰为正峰, 而与之相对应的异步相关谱中的交叉峰为负峰, 那么, 在 $1053\text{—}910\text{cm}^{-1}$ 区域, 说明光谱强度变化在高波数 1053cm^{-1} 处后于 910cm^{-1} 发生变化。在四

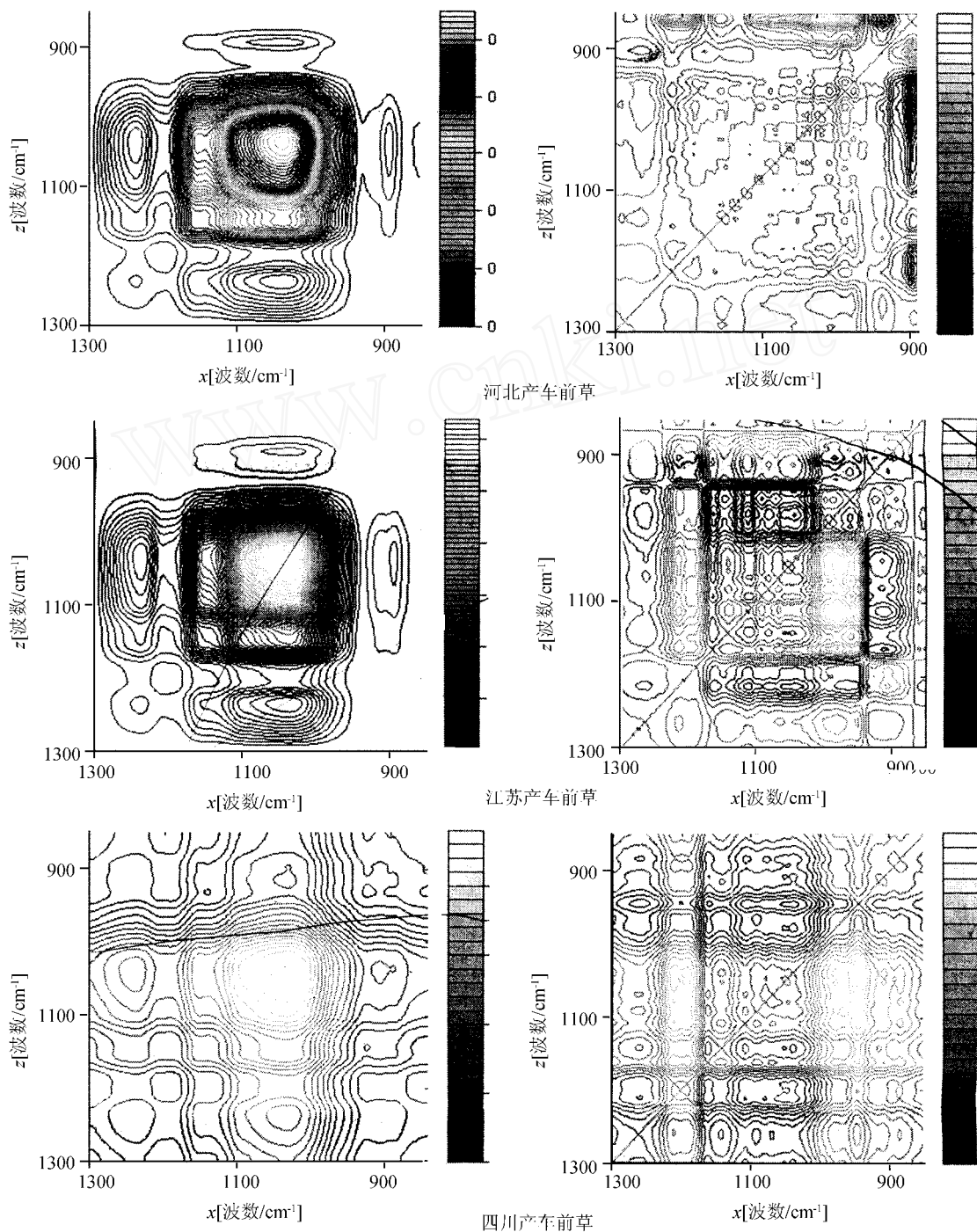


图 3 三种车前草的二维图谱(左列为同步图, 右列为异步图)

川产车前草同步相关谱中, 1053cm^{-1} 处 C—O 键伸缩振动吸收峰与 910cm^{-1} 处的基团振动吸收峰相关产生的交叉峰为正峰, 而与之相对应的异步相关谱中的交叉峰也为正峰, 则说明在 $1053\text{—}910\text{cm}^{-1}$ 区域内光谱强度在高波数 1053cm^{-1} 处先于 910cm^{-1} 处发生变化, 由此我们可以很清楚地识别不同产地的车前草。

4 结论

采用二维相关红外 (Two-Dimensional Correlation Spectroscopy) 技术, 可以研究不同产地车前草的化学成分的差异及热微扰所引起药用植物结构变化的规律。对于一维谱图较相似的样品, 凭借高分辨的二维谱图, 可用来鉴别产自不同地区的车前草, 揭示其两者相应各官能团的变化规律。该方法快速、准确, 可以作为鉴别药用植物产地的一种方法和手段。

参考文献

- [1] 李敏, 陈敏. 中药车前草化学成份与药理研究的新进展[J]. 现代中医药, 2005, 25(3): 60—61.
- [2] 沈怡, 彭云, 武培怡等. 二维相关振动光谱技术[J]. 光谱学与光谱分析, 2005, 17(3): 499—513.
- [3] Noda I. Generalized Two-Dimensional Correlation Method Applicable to Infrared, Raman, and Other Types of Spectroscopy[J]. *Appl Spectroscopy*, 1993, 47(9): 1329—1336.
- [4] 王琪, 胡鑫尧. 三维光谱学-二维红外光谱和时间分辨光谱[J]. 光谱学与光谱分析, 2000, 120(12): 2175—2179.
- [5] 申婷婷, 付常璐, 牟宗刚等. 二维红外相关光谱法的分析[J]. 济南大学学报(自然科学版), 2007, 21(2): 124—129.

Analysis on Two-Dimensional Infrared Correlation Spectroscopy of Several Kinds of Plantain

WANG Chuan-Bei ZHANG Zheng-Fang TANG Jun WANG Qiang

(Physics and Chemistry Detect Center, Xijiang University, Urumchi 830046, P. R. China)

Abstract Several different areas of plantain were analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) combined with two-dimensional infrared correlation spectroscopy (2D-IR). Comparing the absorption peaks, absorption figures and absorption intensity of different areas of plantain, we found that they were similar to each other in one-dimensional IR spectra, however, the difference among areas of plantain was evident in the map of synchronous and asynchronous two-dimensional infrared correlation spectroscopy after transforming into 2D infrared correlation spectroscopy. Thus different areas of plantain distinguished directly by autopeaks map of synchronous and crosspeaks map of asynchronous in 2D FTIR spectral. Moreover, the change of corresponding functional groups could be revealed. The fast and accurate properties make 2D IR spectroscopy a powerful method for testing medicinal herbs.

Key words Two Dimensional Infrared Correlation Spectroscopy; Plantain; Synchronous; Asynchronous

本刊可上网查阅

由于本刊在 2001—2009 年被《中国核心期刊(遴选)数据库》收录, 全文上网, 因此, 读者、作者均可直接上网查阅。网址:

<http://www.periodicals.net.cn>

<http://www.wanfangdata.com.cn>

<http://gpsys.periodicals.net.cn>

<http://gps.chinajournal.net.cn>