

# 灵芝多糖含量的红外光谱预测模型研究

常 静 唐延林 刘子恒 楼 佳

(贵州大学理学院 贵阳市贵州大学花溪北校区 550025)

**摘 要** 利用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)测定不同等级贵州灵芝的傅里叶变换红外光谱,选择最佳的敏感波段组合构造吸光度变量,分析了吸光度变量与灵芝多糖含量的相关性,建立灵芝多糖含量的红外光谱预测模型并进行检验。结果表明:不同等级灵芝的红外光谱图基本相似,峰形相同;所选定的吸光度变量与灵芝多糖含量之间显著相关,灵芝多糖含量的预测模型及其检验结果的拟合度均达到显著水平,这说明可用红外光谱法来预测灵芝多糖含量。

**关键词** 傅里叶变换红外光谱仪; 灵芝多糖含量; 吸光度变量

中图分类号: O657.33

文献标识码: B

文章编号: 1004-8138(2010)02-0677-04

## 1 引言

灵芝为多孔菌科植物灵芝[*Ganoderma lucidum* (Leyss ex Fr) Karst]的干燥子实体,是一种常用的名贵中药材,主要产于贵州、云南等地。灵芝自古以来就被认为是吉祥、富贵、美好、长寿的象征,有“仙草”、“瑞草”之称,在中医临床应用已有悠久的历史。临床和药理研究表明,灵芝具有多种生理活性和药理作用。刘思妤等<sup>[1]</sup>对灵芝及其有效成分的药理作用进行了研究,其中灵芝多糖是其最主要的有效成分,具有提高机体的免疫力和耐缺氧能力、抑制肿瘤、消除自由基等药理活性。所以,作为一种生物药物,灵芝多糖已经倍受关注。目前,对灵芝多糖的测定主要是用生物化学方法,如苯酚硫酸法和间接碘量法<sup>[2]</sup>,已有文献<sup>[3]</sup>利用紫外分光光度法测灵芝中的灵芝多糖含量。红外光谱方法具有制样简单、操作方便、重现性好,且有专属性指纹特征等优点,已用于鉴别中药材及中成药产品<sup>[4]</sup>。本研究主要就是针对贵州灵芝中的灵芝多糖运用傅里叶变换红外光谱进行分析和研究,结果表明,红外光谱法不但可以对灵芝做定性鉴别,还可以作为灵芝定量分析的手段。

## 2 实验部分

### 2.1 样品制备和来源

**样品来源:** 中药材灵芝样品均由贵州省药材公司提供并鉴定。

**样品制备:** 将灵芝实体,放入粉碎机内破碎,灵芝粉与 KBr(溴化钾)以 1:200 的比例一起研磨均匀后压片进行测定。

### 2.2 仪器设备与数据测量

360 型 FT-IR 红外光谱仪(美国 Nicolet 公司),分辨率为  $4\text{cm}^{-1}$ 。

国家自然科学基金项目(10664001);贵州省高层次人才特助项目(TZJF200609);贵州省优秀青年科技人才项目

联系人,手机: (0)15185104118; E-mail: changjing1117@126.com; tylgzu@163.com

作者简介: 常静(1984—),女,贵阳市人,硕士,主要从事中草药的光谱研究工作。

收稿日期: 2009-08-15; 接受日期: 2009-09-08

光谱测量: 开机预热, 将样品放入光谱仪中样品台, 扫描次数累加为 32 次, 扫描范围  $4000\text{—}400\text{cm}^{-1}$ 。

灵芝多糖含量测量: 用高效液相色谱法<sup>[5]</sup>测定灵芝样品中多糖的含量(%)。

### 2.3 数据处理

采用 SPSS 13.0 软件对灵芝红外光谱吸光度变量与其多糖含量作相关性分析, 并建立预测模型。

## 3 结果与分析

### 3.1 灵芝的红外光谱图及其官能团

图 1 中 C3、C4、C5 是任取 3 个不同等级灵芝样品和它们的红外光谱图, 从图可知: 不同等级灵芝样品的特征吸收谱形状和吸收峰的个数基本相同, 但由于它们中各种生物化学成分的含量不同, 因此, 不同等级灵芝样品的红外特征峰的相对吸光度不同, 由此可以对灵芝样品的等级进行定性的鉴别。

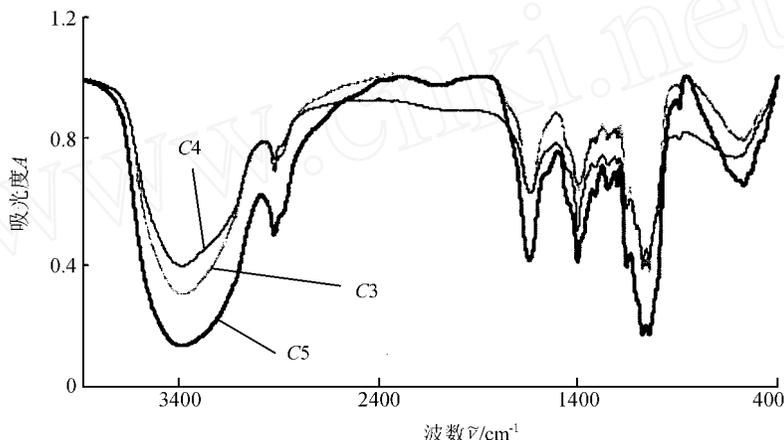


图 1 灵芝的红外光谱图

对灵芝谱图上的官能团进行分析可得:  $3375.31\text{cm}^{-1}$  为 O—H 的伸缩振动;  $2920.13\text{cm}^{-1}$  为 C—H 的伸缩振动;  $1629.79\text{cm}^{-1}$  为 C=O 的伸缩振动;  $1546.86$ 、 $1371.34\text{cm}^{-1}$  为 —NO<sub>2</sub> 的伸缩振动;  $1398.34\text{cm}^{-1}$  为 C—H 的弯曲振动;  $1309.62\text{cm}^{-1}$  为 C—N 的伸缩振动;  $1242.11$ 、 $1200.00$ 、 $1151.39$ 、 $1068.53$ 、 $1041.53\text{cm}^{-1}$  为 C—O 的伸缩振动。

### 3.2 敏感区域选择及其相关性分析

对于单一元素或纯化合物, 一般具有比较确定的特征波长<sup>[6]</sup>, 但对于复杂的多成分体系——中药, 其某一有效成分的特征波长不一定是中药整体的特征波长, 要确定这一有效成分的特征波长就比较困难。光谱曲线变化越明显的波段, 所含的有效信息量就越大。中药是一种复杂的多成分体系, 选用全谱建模不仅建模和预测运算时间长, 还将引入弱吸收, 导致建模效果差、预测能力降低。同时, 又很难找到一个合适的波段范围对待测物进

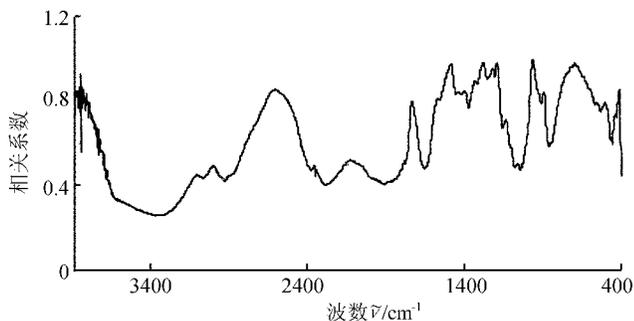


图 2 灵芝的吸光度与其多糖含量的相关曲线

行定量分析。因此,为了所建模型效果好,又不失模型的代表性,选择合适的波数组合或波段区间来提取光谱中的有效信息是对中药定量分析建模之前面临的问题。

基于以上分析,我们用所有波段的吸光度与其多糖含量做相关分析,如图 2 所示。从图可知,灵芝多糖与其光谱吸光度在  $4000\text{—}400\text{cm}^{-1}$  波范围内均呈正相关,其中在  $3852\text{—}3850\text{cm}^{-1}$ 、 $1518\text{—}1472\text{cm}^{-1}$ 、 $1304\text{—}1256\text{cm}^{-1}$ 、 $1246\text{—}1180\text{cm}^{-1}$ 、 $974\text{—}945\text{cm}^{-1}$  和  $760\text{—}635\text{cm}^{-1}$  范围呈显著相关和极显著相关,表明用 FT-IR 可以对灵芝多糖含量进行光谱检测。另外,从图 1 可知:在  $2920.13\text{—}1548.86\text{cm}^{-1}$  波段有 3 个吸收峰,  $1371.34\text{—}1199.68\text{cm}^{-1}$  波段有 4 个吸收峰,  $1000\text{—}400\text{cm}^{-1}$  波段有 3 个吸收峰,这些吸收峰与灵芝多糖含量的相关性都未达到显著关系,所以剔除这些吸收峰,而波数分别为  $3375.31$ 、 $1398.34$ 、 $1151.39$ 、 $1068.53$ 、 $1041.53\text{cm}^{-1}$  的 5 个特征吸收峰与灵芝多糖含量显著相关。

### 3.3 吸光度变量与灵芝多糖的相关性分析

综上分析,本文选择上述相关性较强的 5 个波段的平均吸光度  $A_{m-(m+n)} = (A_1 + A_2 + \dots + A_n) / n$  及 5 个特征吸收峰的吸光度组合与灵芝多糖含量建立相关性分析,见表 1。

表 1 灵芝多糖含量与吸光度变量的相关分析 (n=5)

吸光度变量	相关系数 $r$	吸光度变量	相关系数 $r$
$A_{1518-1472}$	0.894*	$A_{3375.31} + A_{1398.34}$	0.948*
$A_{1304-1256}$	0.944*	$A_{1398.34} + A_{1151.39}$	0.936*
$A_{1246-1180}$	0.933*	$A_{1151.39} + A_{1068.53}$	0.941*
$A_{974-945}$	0.991**	$A_{1068.53} + A_{1041.53}$	0.961**
$A_{760-635}$	0.962**	$A_{1041.53} + A_{3375.31}$	0.955**

注: \* 表示显著性水平  $P < 0.05$ , \*\* 表示  $P < 0.01$ 。

### 3.4 灵芝多糖含量的预测模型及其检验

根据表 1 建立的灵芝多糖含量的光谱预测模型及其检验结果见表 2。

表 2 灵芝多糖含量的光谱预测模型 (n=5)

吸光度变量 $x$	预测模型	预测 $r^2$	检测 $r^2$
$A_{1518-1472}$	$y = 12.971x - 9.4348$	0.800	0.792
$A_{1304-1256}$	$y = 12.269x - 8.4444$	0.891	0.886
$A_{1246-1180}$	$y = 12.058x - 8.1967$	0.870	0.879
$A_{974-945}$	$y = 12.340x - 9.5648$	0.982	0.953
$A_{760-635}$	$y = 11.946x - 8.8726$	0.925	0.920
$A_{3375.31} + A_{1398.34}$	$y = 3.9514x - 1.9139$	0.899	0.892
$A_{1398.34} + A_{1151.39}$	$y = 3.2203x - 2.2897$	0.876	0.838
$A_{1151.39} + A_{1068.53}$	$y = 2.9899x - 1.4415$	0.886	0.849
$A_{1068.53} + A_{1041.53}$	$y = 3.2461x - 0.9163$	0.924	0.921
$A_{1041.53} + A_{3375.31}$	$y = 3.7222x - 0.9563$	0.912	0.901

从表 2 可知,所建立的灵芝多糖含量的光谱预测模型的拟合度和检验性都较好,部分模型检验  $r^2$  大于 0.9。

### 3.5 灵芝多糖含量的预测模型验证

另外选取两个灵芝样本对表 2 所建模型进行检验,结果见表 3。

从表 3 可知,所建灵芝多糖的光谱预测模型检验性较好,平均相对误差在 10% 以下。

表 3 灵芝多糖含量的光谱预测模型检验

吸光度变量	样本 1			样本 2		
	模型值 (%)	实测值 (%)	相对误差 (%)	模型值 (%)	实测值 (%)	相对误差 (%)
A 1518- 1472	1. 0400	1. 15	9. 5	1. 8148	1. 75	3. 7
A 1304- 1256	1. 0103	1. 15	12	1. 6856	1. 75	3. 6
A 1246- 1180	0. 9815	1. 15	14	1. 6731	1. 75	4. 3
A 974- 945	1. 2189	1. 15	5. 9	1. 6135	1. 75	7. 7
A 760- 635	1. 2587	1. 15	9. 4	1. 5801	1. 75	9. 7
A 3375 31+ A 1398 34	1. 0915	1. 15	5. 0	1. 6363	1. 75	6. 4
A 1398 34+ A 1151 39	1. 1271	1. 15	1. 9	1. 5825	1. 75	9. 5
A 1151 39+ A 1068 53	1. 2101	1. 15	5. 2	1. 5458	1. 75	11
A 1068 53+ A 1041 53	1. 2233	1. 15	6. 3	1. 5897	1. 75	9. 1
A 1041 53+ A 3375 31	1. 2045	1. 15	4. 7	1. 5845	1. 75	9. 4

## 4 结论

本文对灵芝红外光谱的平均吸光度及特征吸收峰的吸光度组合和灵芝多糖含量之间的相关性进行分析, 结果表明: 某些波段的平均吸光度和某些特征吸收峰的吸光度组合与灵芝多糖含量均达到了显著相关, 所建立的灵芝多糖含量的光谱预测模型的线性特征明显, 模型的拟合与检验效果较好。但其他波段的平均吸光度和某些特征吸收峰的吸光度组合与灵芝多糖含量之间均未达到显著相关, 这是因为灵芝是一种复杂多成分体系, 影响吸光度与多糖含量之间的相关性的因素较多。一般要准确的反映两个变量之间的内在联系, 需要分析两者之间的相关性, 相对来说通过相关系数的比较来确定变量间的内在联系会更真实可靠<sup>[7]</sup>。

中药本身是复杂的混合物体系, 要建立中药质量的科学评价体系, 需借助于综合的分析技术来相互印证、相互补充<sup>[4]</sup>。本研究采用红外光谱法预测灵芝多糖含量是初步的, 该方法简便、精确度高, 可作为灵芝内在质量定性和定量分析的依据和控制手段之一, 但仅凭灵芝多糖含量来评价灵芝的内在质量是远远不够的, 对灵芝内在质量的全面评价, 还需进一步研究。

## 参考文献

- [1] 刘思好, 王艳, 何蓉蓉等. 灵芝的化学成分[J]. 沈阳药科大学学报, 2008, 3(25): 183—184
- [2] 宁慧青. 酚硫酸法测定灵芝多糖的研究[J]. 太原师范学院学报, 2006, 5(1): 105—106
- [3] 周家俊, 殷作群. 紫外分光光度法测定菊花饮中灵芝多糖的含量[J]. 黑龙江医药, 2002, 15(1): 2—3
- [4] 孙素琴, 周群, 郁鉴源等. 分子振动光谱与中药研究的最新进展[J]. 光谱学与光谱分析, 2000, 20(2): 199—202
- [5] 国家药典委员会. 2005 版药典(第一部)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005
- [6] 祝诗平, 王一鸣, 张小超等. 基于遗传算法的近红外光谱区选择方法[J]. 农业机械学报, 2004, 35(5): 153
- [7] 孙逸敏. 利用 SPSS 软件分析变量间的相关性[J]. 新疆教育学院学报, 2007, 23(2): 120—123

## Study on IR Spectral Estimated Model of Ganoderma Lucidum Polysaccharide's Contents

CHANG Jing TANG Yan-Lin LU Zi-Heng LOU Jia  
(College of Science, Guizhou University, Guiyang 550025, P. R. China)

**Abstract** The infrared spectra of Guizhou *ganoderma lucidum* (GL) at different rate were determined by Fourier transform infrared spectrometer (FTIR). The absorbency variables were formed by the best sensitive wave band, and the correlation between absorbency variables and *ganoderma lucidum* polysaccharide content (GLPC) was studied, the FTIR prediction model of GLPC was established and inspected. The chart of IR spectra is similar at different rate, and peak shapes are the same. The correlation coefficient between absorbency and polysaccharide contents is significant. The forecasting model of GLPC and fitting degree of the test result achieve significant level, and it is possible to estimate GLPC by infrared spectroscopy.

**Key words** FTIR; *Ganoderma Lucidum* Polysaccharide Content (GLPC); Absorbency Variables