

海刺参及其产品红外光谱的分析与鉴定

陈军, 周群, 郁露, 孙素琴*

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 作为高档的保健品, 深加工的海刺参产品如海刺参注射液、海刺参胶囊等, 有着广阔的市场前景, 但是目前还没有统一有效的品质鉴定手段和标准。作者采用傅里叶变换红外光谱法 (FTIR) 和二维相关红外光谱技术 (2DIR) 对海刺参粉末进行分析, 得到了自制海刺参粉的谱图, 然后以此为标准对五个不同厂家的海刺参胶囊进行相关性比较, 结果显示大连海宴堂的海刺参胶囊与作者自制的鲜活冻干样品最为相符, 这表明它基本上是纯的冷冻干燥海刺参粉; 实验还表明通过建立标准红外谱图库来监控海刺参产品质量、制定统一标准是完全可能的。

关键词 傅里叶变换红外光谱法; 二维相关红外光谱技术; 海刺参; 冷冻干燥; 相关系数
中图分类号: O657.3 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2007)09-1723-04

引言

海参为棘皮动物门海刺参纲木盾手目 (*Echinodermata holothurioider aspidochirola*) 生物。全世界约有 1100 多种, 我国海域有 100 多种, 北起渤海湾, 南到涠洲岛都有出产, 其中西沙群岛就有 20 多种。海参营养成分非常丰富, 干品可食部分占 93%。100 g 可食的海参干品, 可提供 1096 kJ 热量, 主要成分为: 水 18.9 g, 蛋白质 50.2 g, 脂肪 4.8 g, 碳水化合物 4.5 g, 钠 5.0 g, 镁 1.0 g, 钾 0.4 g, 硒 0.15 g, 尼克酸, Vit. B₁₂, Vit. A, 视黄醇及铁, 锰, 锌, 铅和磷等元素, 其余成分则为灰分^[1]。在我国, 海参一向被视为佐膳佳肴, 被列为“八珍之一”, 其中海刺参 (特别是辽刺参) 品质最佳。近年来海刺参行业迅猛发展, 消费量激增; 海刺参的养殖技术不断创新和提高; 海刺参加工工艺逐步改进, 如引入了先进的冷冻真空干燥技术 (Freeze dry), 与传统的腌制、烘干相比, 该方法几乎全为物理过程, 从而有效的保存了海刺参的营养成分。国内市场中海刺参产品粗略分为三种, 海刺参鲜品、传统海刺参干品、深加工的海刺参食品 (主要是将海刺参制成粉末后装入胶囊或制成注射液)。海刺参市场的竞争越来越激烈, 在公平竞争的要求下, 海刺参行业标准亟待建立, 传统的海刺参鉴别通常是基于海刺参个体性状的分析^[2, 3], 而深加工后的海刺参被制成粉末, 所以必须借助于现代的分析手段, 本实验采用中红外红外光谱法和二维相关红外光谱技术对海刺参进行研究, 将红外光谱技术应用于中

药材的质量控制和标准研究具有真实、整体、综合和宏观的特点, 并且中药材样品无需分离提取直接测定, 可以做到不失原本性^[4-13]。

1 实验部分

1.1 样品

所有样品均由大连海宴堂厂家提供, 处理后的样品制成粉末, 共 25 份, 见表 1。

1.2 仪器设备

Perkir Elmer 公司的 Spectrum GX 傅里叶变换红外光谱仪, 光谱扫描范围 4000~400 cm⁻¹, 4 cm⁻¹ 分辨率, 16 次扫描累加。自制的二维红外光谱软件 TD2.3。

1.3 样品检测

均采用经典的 KBr 压片法进行红外光谱分析, 每个样品取样在两次以上, 由于海刺参均为整体且各部分成分不完全一致, 所以必须检查粉末的均匀性, 具体方法是随机选取一份样品多次独立取样检测并进行相关性比较。另外, 由于难于分辨, 其中的 3 个厂家产品 (海宴堂、非得、大连) 通过变温微绕 (50~120 °C) 以得到其二维谱图。

2 结果与讨论

2.1 样品均匀性检验

实验结果表明, 随机选取编号为海刺参煮 6# 的样品, 5

收稿日期: 2006-05-30, 修订日期: 2006-10-11

基金项目: 科技部“十五”重大科技攻关, “重大技术标准研究”专项基金项目 (2002BA906A29-4) 和清华大学 SRT 基金项目 (052T0240) 资助

作者简介: 陈军, 1985年生, 清华大学化学系 2004 级本科生 * 通讯联系人 e-mail: sunsq@chem.tsinghua.edu.cn

©1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Table 1 Names, kinds, processing methods and numbers of samples

样品分类	样品名称	处理方法	编号
鲜活海刺参大连金石滩庙上村	冻干海刺参	低温冷冻干燥	冻 F6 号
	煮沸-冻干海刺参	六只去肠 两只未去肠 煮沸后冷冻干燥	冻肠 F2 号 煮 F6 号 煮肠 F2 号
海宴堂预处理海刺参	冻干活海刺参	清洗后真空冷冻干燥	冻干
	冻干即食海刺参 冻干海刺参粉	清洗、熟化后真空冷冻干燥 清洗、漂烫(温度: 80 °C, 时间: 2~ 3 min) 后真空冷冻干燥	冻干即食 F2 号 冻干粉
不同厂家海刺参产品海宴堂提供	海宴堂海刺参胶囊	真空冷冻干燥后制成粉末装入胶囊	海宴堂
	非得海刺参胶囊		非得
	大连海刺参纯粉胶囊		大连
	海刺参活力胶囊		活力
	参活素胶囊		活素

次独立取样得 5 个红外光谱(见图 1), 以第一个谱图为参考, 进行相关性比对, 谱图及相关系数如表 2 所示。由表中可见, 相关系数均在 0.99 以上, 说明样品均匀性很好, 因此可以对样品进行整体性分析。

Table 2 Correlation coefficient for uniformity

取样标号	相关系数	取样标号	相关系数
煮 6 号 1	1.0000	煮 6 号 4	0.9921
煮 6 号 2	0.9944	煮 6 号 5	0.9943
煮 6 号 3	0.9947		

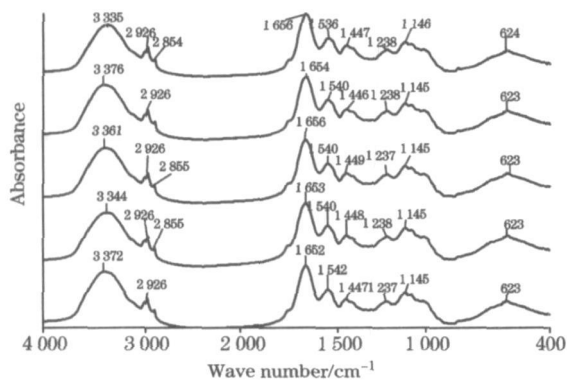


Fig 1 IR spectra of No 6 sample

2.2 个体及加工方法不同的差异

个体及加工方法不同样品的差异见表 3。由表 3 可看到 6 个煮过的海刺参(不含肠)的相关性系数在 0.93 以上, 而冷冻干燥的海刺参(不含肠)在 0.97 以上, 总的来说, 个体差异性不大, 但是煮过的海刺参差异更为显著, 说明海刺参煮后变化不均匀; 另外两者在糖类的特征吸收峰形有明显差异, 前者的吸收峰在 $(1145 \pm 2) \text{ cm}^{-1}$ 位置且较强, 后者在 $(1115 \pm 2) \text{ cm}^{-1}$ 位置且较弱, 自制冻干活海刺参的红外谱图与冻干即食海刺参在糖类的特征吸收处峰形有明显差异, 这些都是熟化过程产生的影响。冻干海刺参粉与冻干活海刺参在糖类的特征吸收谱段差异不甚显著, 说明漂烫过程对海刺

参产生的影响不及熟化过程大。未去肠的海刺参由于其肠内食物的不同, 它们的红外谱图有很大的差异。

Table 3 Correlation coefficient for individual and processing differences

编号	相关系数	编号	相关系数
冻 1 号	1.0000	煮 1 号	1.0000
冻 4 号	0.9970	煮 2 号	0.9881
冻 2 号	0.9913	煮 4 号	0.9520
冻 5 号	0.9910	煮 5 号	0.9460
冻 6 号	0.9828	煮 6 号	0.9342
冻 3 号	0.9710	煮 3 号	0.9336
冻肠 1 号	0.9831	煮肠 2 号	0.9840
冻肠 2 号	0.4857	煮肠 1 号	0.9149
冻干粉	1.0000	冻干即食 1 号	0.9662
冻干	0.9778	冻干即食 2 号	0.9556

2.3 海刺参谱图特征

由鲜活冻干海刺参谱图(见图 2) 可以看出, 鲜活冻干海刺参在 $(1657 \pm 2) \text{ cm}^{-1}$ (酰胺 I 带) 以及 $(1547 \pm 2) \text{ cm}^{-1}$ (酰胺 II 带) 有强的吸收峰, 在 $(1239 \pm 2) \text{ cm}^{-1}$, $(1115 \pm 2) \text{ cm}^{-1}$ (糖类物质) 处有很弱的吸收峰, 说明海刺参成分中含有大量的蛋白质及少量的糖, 这与文献相符合; 煮过的海刺参相应吸收峰分别为: (1657 ± 2) , (1538 ± 2) , (1238 ± 2) ,

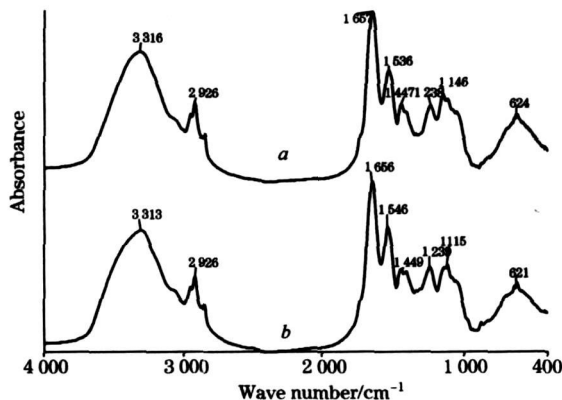


Fig 2 FTIR spectra of sea cucumber processed as follows

a: Only freeze drying; b: First cooking and then drying

($1\ 146 \pm 2$) cm^{-1} , 说明熟化过程对海刺参的主要成分影响不大。

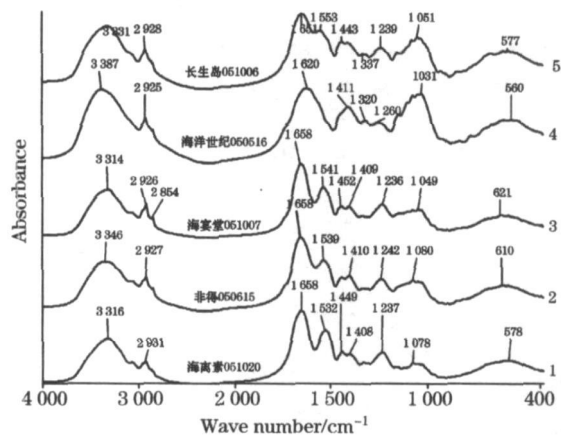


Fig 3 IR spectra of sea cucumber products

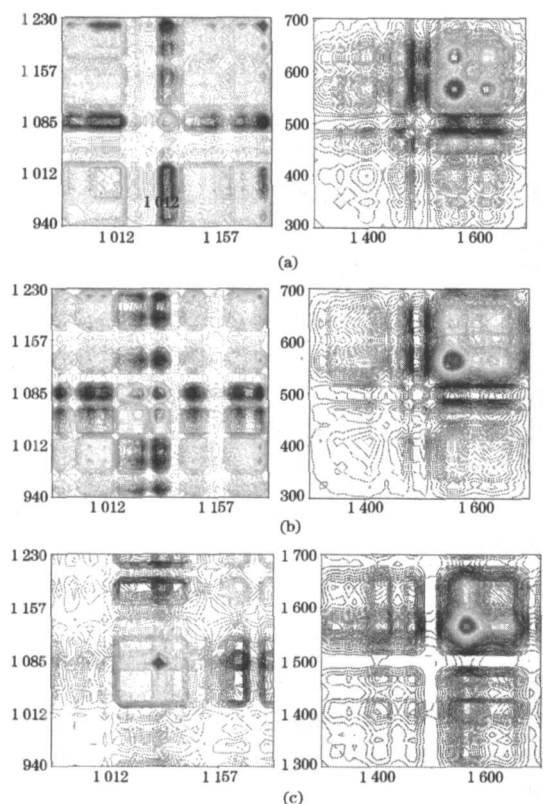


Fig 4 2D IR spectra of sea cucumber products from three manufactories

(a): Dalian; (b): Hai Yan Tang; (c): Fei de

Table 4 Correlation coefficient of different products

编号	海晏堂(1)	非得(2)	大连(3)	活力(4)	活素(5)
相关系数	1.000 0	0.971 9	0.916 5	0.907 2	0.713 6

2.4 不同厂家产品分析

不同厂家产品差异性很大(见表 4 和图 3), 最低的相关系数才 0.71; 其中大连海晏堂海刺参胶囊(1)、非得海刺参胶囊(2) 以及大连海刺参纯粉胶囊(3) 较为相似(图中的谱图自下而上编号为 1~ 5); 海刺参活素胶囊(4) 根本没有蛋白质的特征吸收峰, 相反其糖类吸收峰很强, 可见其并非由纯正的海刺参粉制成; 海刺参活力胶囊(5) 也有明显的糖类吸收峰。(1~ 3) 号的一维谱图很相似, 故作其二阶导数谱及二维相关性谱图(见图 4)。它们的二阶导数谱相似度也很高, 但是二维相关谱图却表现出一定的差异, 其中非得海刺参胶囊(c) 的自相关峰与其他两个厂家(a, b) 相差较大, 由此可将它们鉴别开来。

2.5 海晏堂的海刺参胶囊与自制样品的比较

由相关性比较可以看到海刺参胶囊与冻干海刺参粉以及冻干活海刺参的相关性高达 0.98, 另外该胶囊与自制的 6 个去肠冻干海刺参之间的相关系数也在 0.96 以上(见表 5), 说明该产品由纯的冻干海刺参粉制成, 基本没有其它添加成分。

Table 5 Correlation coefficient of Hai Yan Tang and others

编号	相关系数	编号	相关系数
海刺参胶囊	1.000 0	冻 2	0.991 3
冻干海刺参粉	0.987 6	冻 5	0.991 0
冻干活海刺参	0.983 1	冻 6	0.982 8
冻 1	1.000 0	胶囊	0.973 4
冻 4	0.997 0	冻 3	0.971 0

3 结 论

海刺参红外谱图上有强的蛋白质的吸收峰以及弱的糖类吸收峰; 海刺参红外光谱个体差异不大, 不同的加工工艺对海刺参成分的影响不尽相同; 不同厂家产品相差很大, 其中海晏堂的海刺参胶囊与实验结果符合得很好, 证明其产品为纯的海刺参粉; 红外光谱法在海刺参的鉴定上有很多的优点, 如实验操作简单、对原海刺参没有损害、结果明显等; 本实验证明通过建立海刺参的标准谱图库并设置适当的相关系数来对海刺参产品的质量进行监控是可行的。

参 考 文 献

- [1] LI Xi can(李熙灿). Journal of Liaoning College of Traditional Chinese Medicine(辽宁中医学院学报), 2004, 6(4): 341.
- [2] WEN Shang kai, WEI Jia fu, MO Ze qian, et al(温尚开, 韦家福, 莫泽乾, 等). Journal of Chinese Medicinal Materials(中药材). 1994, 17(10): 16.
- [3] QIN Zhu, SUN Su qin, ZHOU Qun, et al(秦竹, 孙素琴, 周群, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(4): 685.
- [4] SUN Su qin, ZHOU Qun, LIU Jun, et al(孙素琴, 周群, 刘军, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(4): 427.
- [5] ZHANG Gui jun(张贵君主编). Identification of Traditional Chinese Medicine(TCM)(中药鉴定学). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2002.
- [6] ZHOU Yu xin(周玉新主编). 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.
- [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] SUN Su qin, ZHOU Qun, YU Jia yuan, et al(孙素琴, 周群, 郁鉴源, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2000, 20(2): 199.
- [9] LIU Shi 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), 2005, 25(6): 878.
- [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] WANG Li qun, LI Ying ming, SUN Su qin, et al(王立群, 李英明, 孙素琴, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(6): 1061.
- [12] 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.
- [13] A Yi Gu li, ZHOU Qun, DONG Xiao ou, et al(阿依古丽, 周群, 董晓鸥, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(7): 1238.

Analysis and Identification of Sea Cucumber and Products

CHEN Jun, ZHOU Qun, YU Lu, SUN Su qin*

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

Abstract As high grade health foods, the deep processed products of sea cucumber, such as its capsule, injection and etc, have a broad prospect. But so far there is not a generalized efficient verification method or standard for these products. In this research, the authors used Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and two dimensional correlation infrared spectroscopy (2D-IR) to determine fine sea cucumber products. At first, by processing live sea cucumber, the authors got some standard spectra. Then the authors used them to compare with different kinds of products, from the correlation coefficient of which the authors found the sea cucumber capsule made by Hai Yar Tang Corp. the most correlative with ours. This indicates that the capsule is filled with pure sea cucumber powder and has high quality. The authors' research also implies that the quality verification for sea cucumber products by using a database of their standard spectra is quite possible.

Keywords Fourier transform infrared spectroscopy; Two dimensional correlation infrared spectroscopy; Sea cucumber; Freeze dry; Correlation coefficient

(Received May 30, 2006; accepted Oct. 11, 2006)

* Corresponding author