

## 傅里叶变换红外光谱法并结合主成分分析法 鉴别灯盏花和多舌飞蓬的研究

张志锋<sup>1</sup>, 刘圆<sup>1</sup>, 张浩<sup>2</sup>

1. 西南民族大学少数民族药物研究所, 四川 成都 610041
2. 四川大学华西药学院, 四川 成都 610041

**摘要** 灯盏花和多舌飞蓬为菊科飞蓬属植物, 由于其形态上非常相似, 因此在藏医药均被叫着“美多罗米”用于清热解毒、瘟病时疫。然而, 它们在现代临床应用方面存在明显的差异。为了能简便快速的鉴别灯盏花和多舌飞蓬, 借助于傅里叶变换红外光谱分析, 采用主成分分析法(PCA)对来自13个不同产地的灯盏花和多舌飞蓬样品在植化组成上的相似性进行了聚类分析。比较了灯盏花和多舌飞蓬之间的差异程度, 结果表明 FTIR 结合主成分分析在反映同属不同种及不同产地的同种植物化学组成差异程度上具有重要意义。所建立的方法可以快速、简便、直观地对灯盏花和多舌飞蓬进行聚类分析和质量鉴别, 也可以为其他中药材和民族药材的鉴别研究提供参考。

**关键词** 红外光谱法; 主成分分析; 灯盏花; 多舌飞蓬

**中图分类号:** O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)12-3263-04

### 引言

灯盏花, 又名灯盏细辛, 为菊科飞蓬属植物短萼飞蓬 *Erigeron breviscapus* (Vant.) Hand-mazz 的干燥全草, 始见于《滇南本草》, 过去多用于跌打损伤、风湿疼痛、牙痛、胃痛、感冒等症, 具有发表散寒、消炎止痛、活血化淤等功效<sup>[1]</sup>。近年来灯盏花及其制剂广泛用于心脑血管疾病等多种疾病的治疗, 国内外学者对该属植物的研究越来越关注<sup>[2-4]</sup>。多舌飞蓬 *Erigeron multiradiatus* (Lindl.) Benth. 与灯盏花为同属同组植物, 亲缘关系极近, 在藏医药中有悠久的用药历史, 在藏族民间与灯盏花被不加区别的作为“美多罗米”而广泛使用<sup>[5]</sup>。《晶珠本草》记载: “美多罗米, 味苦, 清热解毒, 治瘟病时疫”<sup>[6]</sup>。近年来, 随着灯盏花用量的不断加大, 市场上也出现了灯盏花的伪品包括多舌飞蓬<sup>[7]</sup>。在作者的前期研究中, 已经对其抗炎作用进行了比较, 发现多舌飞蓬和灯盏花具有相似的抗炎作用<sup>[8]</sup>, 然而, 灯盏花在临床上广泛用于心脑血管疾病的治疗, 有关多舌飞蓬在心脑血管方面的作用目前还没有相应的报道。因此, 为了保证用药的安全, 则建立了傅里叶变换红外光谱法结合主成分分析快速无损鉴别灯盏花和多舌飞蓬的方法。

傅里叶变换红外光谱法 (FTIR) 能够有效地避免样品因预处理所造成的微量 (或次要) 组分的损失, 保证了最大限度地保留不同产地的相同种类中药材样本之间的微小差异, 具有简单、快速、精确、无损和专属性指纹特性等优点, 已应用于中药的鉴定。主成分分析 (PCA) 是一种有效的多元统计方法, 它能将原始变量线性组合成一组新的变量, 即一组主成分, 仅用部分主成分就可表达原有变量的主要信息。利用这一特性, 可实现红外光谱数据的线性降维投影显示, 从而能直观地从二维或三维图中观察到光谱的主要特性和聚类情况<sup>[9,10]</sup>。因此, 本文通过对菊科飞蓬属植物多舌飞蓬和灯盏花进行傅里叶变换红外光谱鉴别并结合主成分分析, 以期为灯盏花在临床的安全使用提供快速的鉴别方法, 同时也为其他中药以及民族药的鉴别提供思路。

### 1 材料与仪器

#### 1.1 实验材料

多舌飞蓬和灯盏花药材为野外实地采集, 经四川大学王天志鉴定为多舌飞蓬 *Erigeron multiradiatus* (Lindl.) Benth 和短萼飞蓬 *Erigeron breviscapus* (Vant.) Hand-mazz 的干燥全草, 标本保存于四川大学华西药学院标本室 (见表 1)。

收稿日期: 2008-12-02, 修订日期: 2009-03-06

基金项目: 国家中医药管理局项目 (06-07ZP43) 和西南民族大学青年重点项目 (26701601) 资助

作者简介: 张志锋, 1973年生, 西南民族大学少数民族药物研究所讲师 e-mail: zhangzhf99@gmail.com, zhangzhf@netease.com

## 1.2 仪器

美国 Nicolet 公司生产的 IR200 型傅里叶变换红外光谱

仪, DTGS 检测器, EZ-OMNIC 7.3 智能操作软件, 光谱范围 4 000 ~ 450  $\text{cm}^{-1}$ , 分辨率 4  $\text{cm}^{-1}$ , 扫描累加次数 32 次。

Table 1 Sample of different origin *Erigeron multiradiatus* and *Erigeron breviscapus* evaluated in this study

No.	Plant species	Growth site	Altitude/m	Collect date
1	<i>Erigeron multiradiatus</i>	Kangding, Sichuan	2 750	July, 2007
2		Kangding, Sichuan	2 900	July, 2006
3		Kangding, Sichuan	3 700	July, 2007
4		Kangding, Sichuan	3 500	July, 2007
5		Daofu, Sichuan	3 500	July, 2007
6		Daofu, Sichuan	3 950	July, 2007
7		Luhuo, Sichuan	3 600	July, 2007
8		Ganzi, Sichuan	4 250	July, 2006
9	<i>Erigeron breviscapus</i>	Dali, Yunnan	3 150	July, 2007
10		Zhongdian, Yunnan	3 600	July, 2007
11		Zhongdian, Yunnan	3 300	July, 2007
12		Kunming, Yunnan	3 200	July, 2007
13		Yuxi, Yunnan	2 800	July, 2007

## 2 实验方法

## 2.1 测定方法

首先把药材样品粉碎成粉末, 过 200 目筛。取样品按 1 : 100 比例与溴化钾固体混合, 用玛瑙研钵研磨均匀, 采用压片法进行 IR 光谱测定。同一个样品测定 6 次, 取其吸收峰的吸光度的平均值进行分析。

## 2.2 数据分析

通过测定, 得到灯盏花和多舌飞蓬样品粉末的 FTIR 光谱图。根据吸收峰的吸光度值特点, 记录不同波数段上的吸光度; 以样品为对象, 以不同波数段上的吸光度为指标, 应用 SPSS11.5 软件进行主成分分析, 得到不同图谱的散点图。

## 3 实验结果

## 3.1 特征吸光谱带的提取

红外光谱不仅可以帮助判断分子中含有何种官能团, 确定其基本骨架, 也可以通过比较不同样品的红外光谱来反映样品在植化组成上的差异程度。所以种质、地域、加工方法、储存等外界因素对植化组成上的影响, 从红外光谱上也能够反映出各自的差异性。灯盏花和多舌飞蓬的谱图在特征区和指纹区都有较大的差别(见图 1, 图 2), 不同产地同种飞蓬的谱图较为相似, 利用这一性质, 可实现对灯盏花和多舌飞蓬药材的鉴别。在 3 400  $\text{cm}^{-1}$  附近为羟基的伸缩振动, 2 920  $\text{cm}^{-1}$  附近为 C—H 的伸缩振动, 1 735  $\text{cm}^{-1}$  左右为 C=O 的振动吸收, 1 610  $\text{cm}^{-1}$  附近为 C—C 伸缩振动, 在 1 240 和 1 420  $\text{cm}^{-1}$  附近为 C—O 伸缩振动和羟基的面内弯曲振动吸收形成的双峰。然而, 灯盏花在 3 620  $\text{cm}^{-1}$  左右有酚羟基的伸缩振动, 多舌飞蓬却没有; 灯盏花没有 1 240 和 1 420  $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰, 通过这两组峰, 就可以直观地对这两种植物进行区别。因此, 根据在 450 ~ 4 000  $\text{cm}^{-1}$  范围特征谱图的差

异, 选取具有一定的特征性和指纹性的吸光度值作为吸光度矩阵, 用主成分分析法对其聚类。

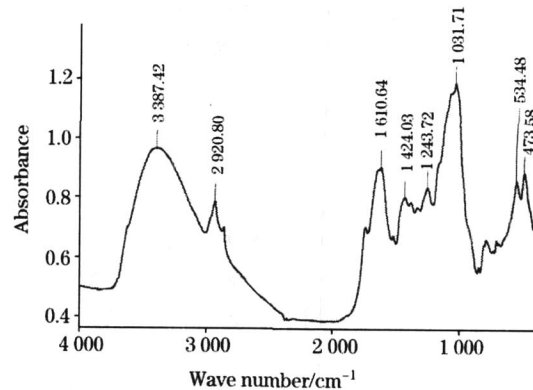


Fig. 1 FTIR spectra of *Erigeron multiradiatus* (No. 1)

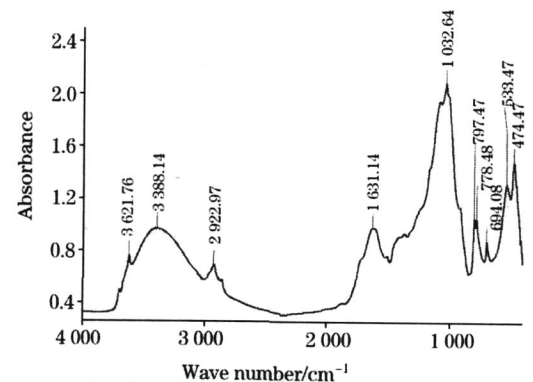


Fig. 2 FTIR spectra of *Erigeron breviscapus* (No. 10)

## 3.2 主成分分析(PCA)

样品的 FTIR 图谱中, 吸收峰比较多, 样品间的区别直观地分析比较困难。因此, 需要找到一个合理的方法, 在减少分析指标的同时, 尽量减少原指标包含信息的损失, 对所

收集的资料作全面的分析。由于各变量间存在一定的相关关系,因此有可能用较少的综合指标分别综合存在于各变量中的各类信息。主成分分析是一种降维的方法,通过数学转换,用新变量来描述样本,建立简化的数学模型,以便更多、更好地从数据矩阵获得信息。在多舌飞蓬红外指纹 8 个样品图(见图 3)和短葶飞蓬指纹 5 个样品(见图 4)的 FTIR 图谱上各采集了 12 组数据,记录所有的吸收峰值及相对应的吸光度值,对这些值采用统计软件 SPSS11.5 进行 PCA 分析,通过软件处理,得到 3 个主成分(PC),累计贡献率达原数据变量信息的 88.2%,结果见表 2。对所有灯盏花及多舌飞蓬样品进行分析做 PC 得分散点图,经过比较,PC1 对 PC2 的得分散点图对样品有较好的区分效果[见图 5(a)]。同时,我们也在三维图上,对 PC1、PC2 和 PC3 进行分析[见图 5(b)],也得到了相似的效果。分析样品在散点图上的位置关系与它们指纹图谱间的对应性,可以看出不同种由于其基因不同,在二维、三维图上的位置也比较远,然而对同一种飞蓬属植物由于受地理和人为等因素的影响,其化学成分的积累也是不同的,地理环境,海拔高度相似的居群,在二维、三维图上的位置也比较接近。这些说明本文采用的主成分分析有效地解析了飞蓬属植物灯盏花及多舌飞蓬的化学成分与基因、地理和气候因素之间的关系。

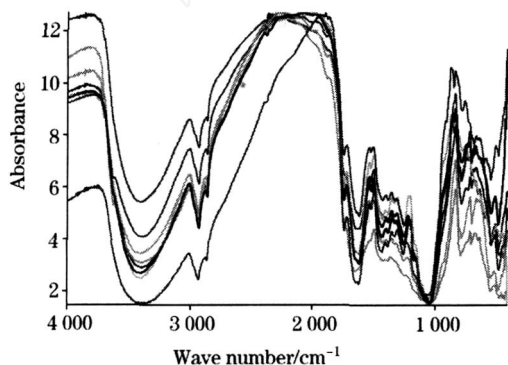


Fig. 3 FTIR fingerprints of *Erigeron multiradiatus* in different areas

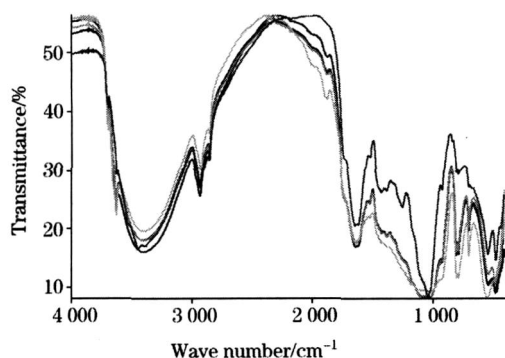


Fig. 4 FTIR fingerprints of *Erigeron breviscapus* in different areas

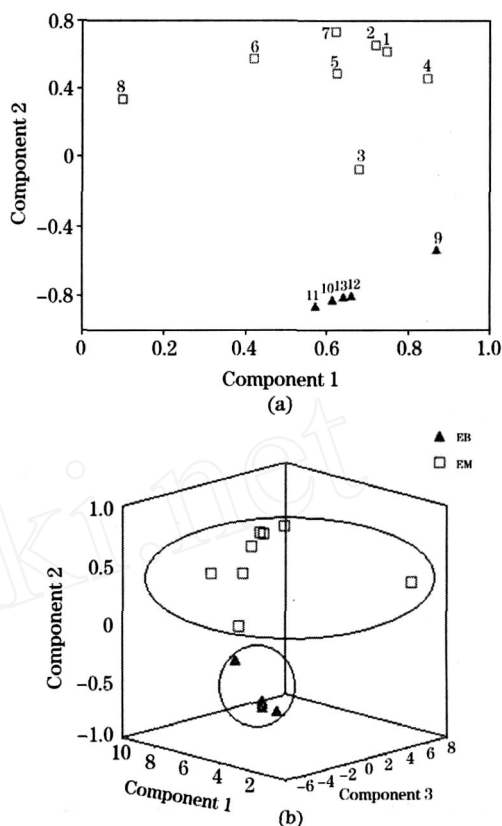


Fig. 5 Clustering plot of *Erigeron breviscapus* (EB) and *Erigeron multiradiatus* (EM) samples by PCA  
(a): 2D; (b): 3D

Table 2 Initial eigenvalue of components by PCA

No.	Total	% of variance	Cumulative/ %
1	5.452	41.940	41.940
2	4.882	37.557	79.497
3	1.136	8.735	88.232
4	0.995	7.657	95.889
5	0.517	3.979	99.868
6	0.014	0.105	99.973
7	0.004	0.027	100.000
8	0.000	0.000	100.000
9	0.000	0.000	100.000
10	0.000	0.000	100.000
11	0.000	0.000	100.000
12	0.000	0.000	100.000

## 4 讨论

由于灯盏花和多舌飞蓬所含化学成分或各成分相对含量各不相同,所得红外光谱图具有各自的独特性。本文在开展中药材光谱法快速检测系统研究的基础上,以中药材复杂的化学成分作为整体,采用红外光谱法构建灯盏花和多舌飞蓬的指纹图谱,同时结合主成分分析和二维、三维排序图法对不同产地的灯盏花和多舌飞蓬 13 个样品进行了研究,取得了较为满意的分析结果,聚类结果与样品本身的基因、地理位置和气候条件有一定的相关性,这为传统的植物分类学提

供了有力的佐证。而主成分分析法是一种有效的数据降维分析法,它能将原始变量通过线性变换重新组合成一组新的变量,即一组主成分(PC),仅用部分主成分就可表达原有变量的主要信息,利用这一特性,可实现 FTIR 数据的线性降维投影显示,从而使人们能直观地从二维和三维图中观察到光

谱的主要特性和排序情况。同时,地理位置、气候条件和生长年限等因素也会造成其个体间在化学成分的差异,这种差异也能在散点图表现出来。因此,利用 FTIR 结合主成分分析法能直观地找出品种的差异,其结果对于药材品种的鉴别、道地性评价以及质量评价均有重要意义。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] LIN Rong, CHEN Zhi-lin(林 镨,陈芝琳). Acta Phytotaxonomica Sinica(植物分类学报) 1973, 11(4): 399.
- [ 2 ] XIAO Jian-qiu, LUO Yi-ming(肖建球,罗一明). China Pharmaceuticals(中国药业), 2006, 15(3): 621.
- [ 3 ] ZHANG Tian-xia(张天霞). Chinese Journal of Practical Nervous Diseases(中国实用神经疾病杂志), 2006, 9(4): 1371.
- [ 4 ] LIU H, YANG XL, REN T. Fitoterapia, 2005, 76(728): 666.
- [ 5 ] Northwest Institute of Plateau Biology, Chinese Academy of Sciences(中国科学院西北植物所编). Record of Tibetan Medicine(藏药志). Qinghai People's Press(青海人民出版社), 1991. 267.
- [ 6 ] Dimaer Danzengpengcuo(帝玛尔·丹增彭措). Jingzhu Herbal(晶珠本草). Shanghai: Shanghai Science and Technology Press(上海:上海科技出版社), 1986. 115.
- [ 7 ] GAO Li, QI Yufang, LI Xuefang(高 丽,戚育芳,李学芳). Yunnan Journal of Traditional Chinese Medicine and Materia Medica(云南中医中药杂志), 2005, 25(5): 16.
- [ 8 ] ZHANG Zhi-feng, LUO Pei, LI Jie, et al. Yakugaku Zasshi, 2008, 128(5): 805.
- [ 9 ] Cooper J B. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 1999, 46(2): 231.
- [ 10 ] Woo Y A, Kim H J, Cho J H, et al. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 1999, 21(2): 407.

## FTIR Spectra-Principal Component Analysis of *Erigeron breviscapus* and *Erigeron multiradiatus* from Different Areas

ZHANG Zhi-feng<sup>1\*</sup>, LIU Yuan<sup>1</sup>, ZHANG Hao<sup>2</sup>

1. Ethnic Pharmaceutical Institute of Southwest University for Nationalities, Chengdu 610041, China

2. West China School of Pharmacy, Sichuan University, Chengdu 610041, China

**Abstract** *Erigeron breviscapus* and *erigeron multiradiatus*, belonging to compositae, have been widely used as "meiduoluomi" in traditional Tibetan medicine for treatment of heat-clearing and detoxicating. However, it is difficult to distinguish them because of similarity of morphology. Therefore, the chemotaxonomy method was established. FTIR fingerprint spectra of *E. breviscapus* and *E. multiradiatus* samples from 13 geographical origins were studied. The results demonstrated that they could be divided into 2 classes with principal component analysis(PCA). The classification was well correlated to their gene, geographical origins and weather. In the same class, the chemical components are similar to each other, which can be considered as the criterion for evaluating their quality. The results showed that their infrared spectra characteristic of the same species was similar in the range of 4 000-450 cm<sup>-1</sup>, but varied significantly for different species. The method is rapid and simple, and could be applied to evaluate the quality of this traditional medicine.

**Keywords** FTIR spectroscopy; Principal component analysis; *Erigeron breviscapus*; *Erigeron multiradiatus*

(Received Dec. 2, 2008; accepted Mar. 6, 2009)