

# 不同产地枳实原药材及提取物的红外光谱鉴别

胡伊力格<sup>1</sup>, 王朝鲁<sup>2</sup>, 孙素琴<sup>3</sup>, 图雅<sup>4\*</sup>

(1. 内蒙古民族大学附属医院, 内蒙古 通辽 028000; 2. 中国中医科学院望京医院, 北京 100102;  
3. 清华大学化学系分析中心, 北京 100084; 4. 中国中医科学院中医药发展研究中心, 北京 100700)

**[摘要]** **目的:**对产自河北、广西、江西、江苏、云南 5 个产区的枳实样品进行宏观成分的整体鉴别。**方法:**采用傅里叶变换红外光谱、二阶导数谱和二维相关谱三级鉴别技术分析 5 个产地枳实的特征谱峰。**结果:**一维图谱中 5 个产地枳实原粉在 400~4 000 cm<sup>-1</sup>整体峰形较为相似,有 7 个共有峰,各产区枳实的整体化学成分基本相似,二阶导数谱上云南枳实的特征峰少且钝,江苏、江西的谱峰较多,峰形较尖锐。在二维相关谱上,5 个产地枳实形成的峰簇的数目和位置有明显差异。**结论:**三级红外光谱的谱学特征可以作为鉴别不同产地枳实的依据。

**[关键词]** 枳实; 红外光谱; 鉴定

**[中图分类号]** R282 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2013)16-0127-05

**[doi]** 10.11653/syjf2013160127

## Different Origin of *Citrus aurantium* Raw Herbs and Their Extracts Infrared Spectroscopy

HUYI Lige<sup>1</sup>, WANG Chao-lu<sup>2</sup>, SUN Su-qin<sup>3</sup>, TU Ya<sup>4\*</sup>

(1. *Affiliated Hospital of Inner Mongolia University for Nationalities, Tongliao 028000, China;*  
2. *Wangjing Hospital of China Academy of Chinese Medical Sciences, Beijing 100102, China;*  
3. *Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China;* 4. *Development and Research Center of China Academy of Traditional Chinese Medicine, Beijing 100700, China*)

**[Abstract]** **Objective:** To compare the differences of the chemical constitutions of Frutus Aurantii Immaturus of different origin Places. **Method:** By one-dimensional FT-IR spectroscopy, second derivative spectra and two-dimensional related spectral analysis of IR spectra, the features of these spectrum peaks of Frutus Aurantii

**[收稿日期]** 20120815(003)

**[基金项目]** 自然科学基金地区科学基金项目(30860391);中国博士后基金项目(20090450444)

**[第一作者]** 胡伊力格, 硕士, 从事民族药物的基础与应用研究, E-mail: tlhry0475@163.com

**[通讯作者]** \* 图雅, 教授, 从事民族药、中药质量标准及药效物质基础研究, Tel: 010-64014411-2331, E-mail: tuyal26@126.com

[6] 尚永辉, 李华, 孙家娟. 荧光光谱法研究木犀草素与牛血清白蛋白的相互作用[J]. 分析科学学报, 2010, 26(4): 419.

[7] Wei Y L, Li J Q, Dong C, et al. Investigation of the association behaviors between bilicerdin and bovine serum albumin by fluorescence spectroscopy [J]. Talanta, 2006, 70(2): 377.

[8] 王玲, 曲凌波, 李建军, 等. 槲皮素和芦丁与牛血清白蛋白相互作用研究[J]. 分析科学学报, 2006, 22

(6): 719.

[9] Ross P D, Subramanian S. Thermodynamics of protein association reactions; forces contributing to stability [J]. Biochemistry, 1981, 20(11): 3096.

[10] Wang N, Ye L, Yan F, et al. Spectroscopic studies on the interaction of azelnidipine with bovine serum albumin [J]. Int J Pharm, 2008, 351(1/2): 55.

[责任编辑 邹晓翠]

Immaturus were identified. **Result:** In one-dimensional map, the raw material of Frutus Aurantii Immaturus from 5 different origins had the similar peak shape among the rang of 400-4 000  $\text{cm}^{-1}$ , and 7 common peaks. Frutus Aurantii Immaturus from each origin place had the same chemical content. In the second derivative spectra the characteristic peaks of Frutus Aurantii Immaturus from Yunnan were less and blunter, the more peaks of Frutus Aurantii Immaturus from Jiangsu and Jiangxi were found, and the shapes of peaks were sharp. The two-dimensional related spectral map showed there were obvious differences between the peaks of Frutus Aurantii Immaturus from 5 different origin places. **Conclusion:** This IR spectra technique can identify Frutus Aurantii Immaturus of different origin places.

[ **Key words** ] Frutus Aurantii Immaturus; FTIR; authentication

枳实为芸香科植物酸橙 *Citrus aurantium* L. 及其栽培变种或甜橙 *C. sinensis* Osbeck 的干燥幼果,道地产地为江西,主要产地为河北、广西、江西、江苏、云南等。枳实中的主要活性成分是生物碱类化合物、黄酮类、挥发油类。枳实具有破气化痰、消积除痞的功效,性味苦、辛、酸,微寒,归脾、胃经,用于积滞内停,痞满胀痛。

FTIR 红外光谱法方便快捷、真实准确<sup>[1]</sup>。红外光谱三级鉴定法就是依次采用红外光谱、二阶导数谱、二维红外相关谱对物质进行分析,三者分辨率依次增大,可将各物质的谱图差别逐渐放大<sup>[2-10]</sup>。近些年来,傅里叶变换红外光谱法在中药鉴别研究中有许多应用。尽管其反映的是中药混合成分的红外吸收的叠加,但只要中药内各化学成分的质与量相对稳定,样品处理的统一规范,则其红外光谱就应该是相对稳定的。据此,品种、产地等外界因素对药材的影响,可以从红外光谱上找出各自的差异。本文通过红外光谱技术对不同产地枳实和绿衣枳实进行鉴别比较,找出产地或品种不同导致成分的差异,对其进行了快速无损的鉴别研究。

1 材料

仪器设备 Spectrum GX FTIR 光谱仪 (Perkin Elemer 公司),DTGS 检测器,光谱分辨率 4  $\text{cm}^{-1}$ ,测量范围 4 000 ~ 400  $\text{cm}^{-1}$ ,扫描信号累加 32 次;变温附件为 Love Control 公司的 Portable Controller 可编程控制单元 (50-886 型),控温范围 50 ~ 120  $^{\circ}\text{C}$ 。

溴化钾:北京化工产,分析纯;枳实:河北,广西,江苏,江西,福建,云南提供(由首都医科大学中药资源教研室罗容博士鉴定);对照品:橙皮苷、柚皮苷,上海有思生物技术有限公司,分析纯。

2 方法

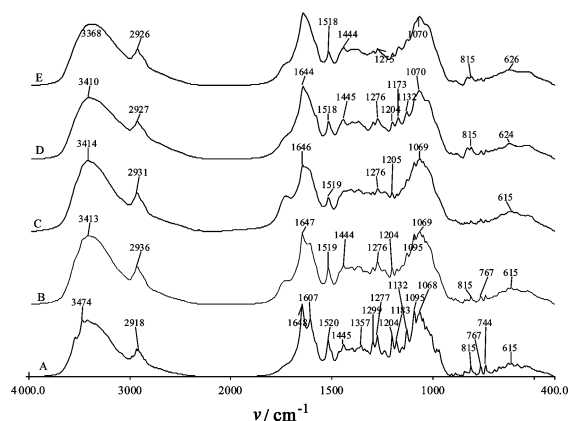
先将枳实药材进行干燥、切断、粉碎、过筛,得到 <200 目的中药材粉末样品;将该样品以经典的 KBr 压片法获得各种中药材在室温下的红外光谱

图;用 Perkin Elemer 公司的 Spectrum v3.02 操作软件 (13 点平滑) 获得二阶导数图谱。见表 1。

将该样品以经典的 KBr 压片法获得各种中药材在不同温度下的红外光谱图,温度程控从 50 ~ 120  $^{\circ}\text{C}$ ,每升温 10  $^{\circ}\text{C}$ ,采集 1 次红外光谱,连续采集获取系列光谱——变温动态谱,利用二维相关分析软件计算这些动态光谱,即获得二维红外相关光谱。

3 结果与讨论

3.1 不同产地枳实原药材的一维红外光谱分析 由图1 可看出 5 个产地枳实的红外光谱图整体峰形比较相似,仔细观察可发现 600 ~ 1 800  $\text{cm}^{-1}$  指纹区 4 者的峰形、峰位、峰相对强度不尽相同,见表 1。江苏枳实在 1 607  $\text{cm}^{-1}$  出峰明显,说明此枳实苯环骨架振动较强;云南枳实在 1 444  $\text{cm}^{-1}$  基本无峰,说明其苯环骨架振动较弱。江苏枳实在 1 357, 1 229  $\text{cm}^{-1}$  均有明显出峰,说明其 C-H 对称弯曲和 = C-O-R 的反对称伸缩振动较明显。江苏、江西枳实在 1 183  $\text{cm}^{-1}$  出峰明显,说明其 C-O 伸缩、C-OH 弯曲较为强烈。



A. 江苏枳实原粉; B. 河北枳实原粉; C. 云南枳实原粉; D. 江西枳实原粉; E. 广西枳实原粉 (图 2, 3 同)

图 1 不同产地枳实原粉一维红外分析

表 1 不同产地枳实的峰位改变情况

No.	峰位/cm <sup>-1</sup>													
A	3 474	2 913	1 648	1 607	1 520	1 445	1 357	1 299	1 277	1 204	1 183	1 132	1 095	1 068
B	3 413	2 936	1 647		1 519	1 444			1 276	1 204	1 095	1 069		
C	3 413	2 936	1 647		1 519				1 276	1 205	1 069			
D	3 410	2 927	1 644		1 518	1 445			1 276	1 204	1 173	1 132	1 070	
E	3 368	2 926	1 645		1 518	1 444			1 270	1 172	1 134	1 070	1 021	

注:A. 江苏枳实;B. 河北枳实;C. 云南枳实;D. 江西枳实;E. 广西枳实。

**2.2 不同产地枳实原药材的二阶导数红外光谱分析** 二阶导数谱图的分辨率明显提高,可进一步放大红外谱图上微小的差别,给出更多的信息。在 800 ~ 1 300 cm<sup>-1</sup>的二阶导数谱上,5 种样品的直观特征并无太大区别,广西枳实略显平缓,5 种样品的最强峰为 1 204 cm<sup>-1</sup>。在 1 300 ~ 1 800 cm<sup>-1</sup>的二阶导数谱上,可以看出江苏、河北、云南枳实的最强峰为 1 649 cm<sup>-1</sup>,而江西、广西枳实的最强峰为 1 518 cm<sup>-1</sup>。广西枳实在 1 469 cm<sup>-1</sup>附近没有明显吸收,说明其本华骨架振动较弱。江苏、河北枳实在 1 262 cm<sup>-1</sup>处有较强吸收,说明其 O-H 弯曲,C-O-C 伸缩,C-CO 反对称弯曲都较强。江苏枳实在 1 223 cm<sup>-1</sup>有出峰,这表明它与其他枳实不同之处在于 C-O 伸缩,= C-O-C 反对称伸缩振动较为强烈。除了广西枳实,其他产地枳实均在 1 156 cm<sup>-1</sup>出峰,这说明广西枳实 C-O 伸缩,= C-O-C 反对称伸缩振动较弱。见图 2 ~ 3。

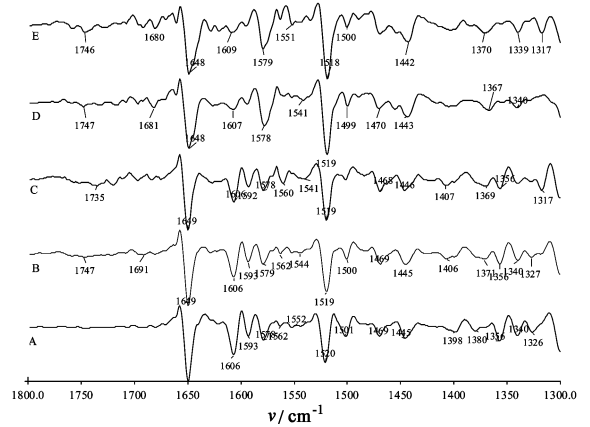


图 3 不同产地枳实原粉二阶导数图谱分析(1 300 ~ 1 800cm<sup>-1</sup>) 的,称为自相干峰(Autopeak),也称自动峰。其实,自动峰总是正峰,因为它们代表吸收峰带的对微扰的敏感程度。见图 4 ~ 8。

在 800 ~ 1 300 cm<sup>-1</sup>区域中,江西枳实的自动峰多而尖锐,江苏枳实明显少而平缓。江苏枳实最高峰 1 189 cm<sup>-1</sup>,次高峰 1 098 cm<sup>-1</sup>,河北枳实最高峰 1 200 cm<sup>-1</sup>,云南枳实最高峰 1 078 cm<sup>-1</sup>,江西枳实最高峰 1 098 cm<sup>-1</sup>,广西枳实最高峰 1 189 cm<sup>-1</sup>。

在 1 300 ~ 1 800 cm<sup>-1</sup>区域中,云南枳实出峰较多,广西枳实出峰很少,且较平缓。江苏枳实最高峰为 1 649 cm<sup>-1</sup>,其他波数无很明显的吸收。河北枳实最高峰 1 649 cm<sup>-1</sup>,次高峰 1 598 cm<sup>-1</sup>。云南枳实最高峰 1 598 cm<sup>-1</sup>,次高峰 1 669 cm<sup>-1</sup>,整体出峰较多。广西枳实和云南枳实最高峰相同,但是整体出峰较少,且平缓。江西枳实最高峰 1 669 cm<sup>-1</sup>,次高峰 1 649 cm<sup>-1</sup>。除去最高峰的区别,5 个产地的图形也有明显不同。可见,二维红外相关技术作为鉴别不同产地枳实的重要手段之一。

在 800 ~ 1 300 cm<sup>-1</sup>区域中,云南枳实与其他 4 地枳实图形明显不同,河北枳实峰多而尖锐,云南枳实出峰很少,且较平缓。江苏枳实最高峰 1 100 cm<sup>-1</sup>;河北枳实最高峰 1 080,1 098 cm<sup>-1</sup>;云南枳实最高峰 1 078 cm<sup>-1</sup>;江西枳实最高峰 1 949 cm<sup>-1</sup>,次

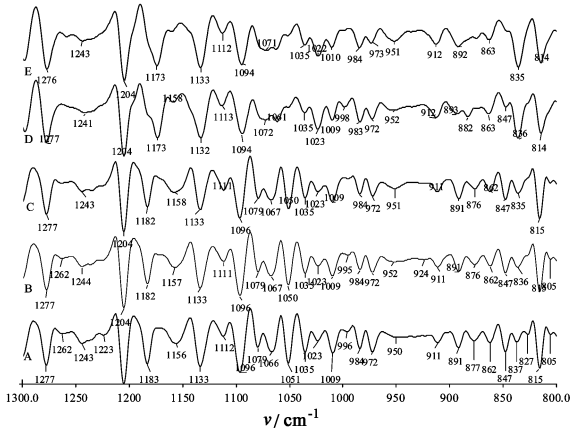


图 2 不同产地枳实原粉二阶导数图谱分析(800 ~ 1 300 cm<sup>-1</sup>)

**2.3 不同产地枳实药材的二维相关红外光谱分析** 二维相关光谱是想表达不同吸收峰之间的相关性,所谓同步相关表征波数不同两个信号之协同性;异步相关则表征不同波数两个信号的独立性。同步相关光谱是关于对角线而对称。在图谱主对角线上处有一组峰,它是动态 IR 信号通过自身相关得到

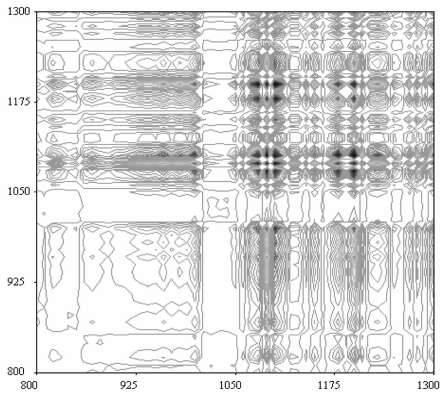


图 4 江苏枳实原粉二维相关红外光谱分析

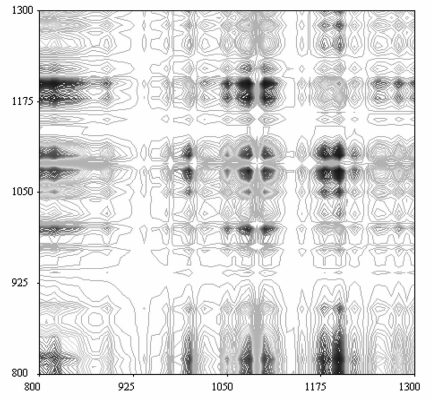


图 6 云南枳实原粉二维相关红外光谱分析

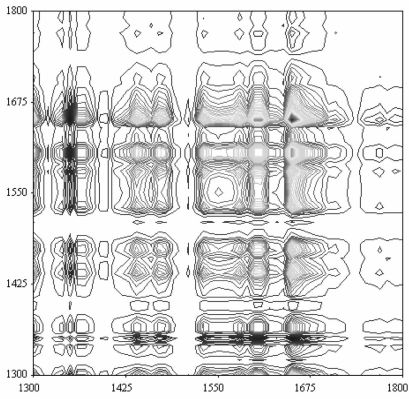


图 5 河北枳实原粉二维相关红外光谱分析

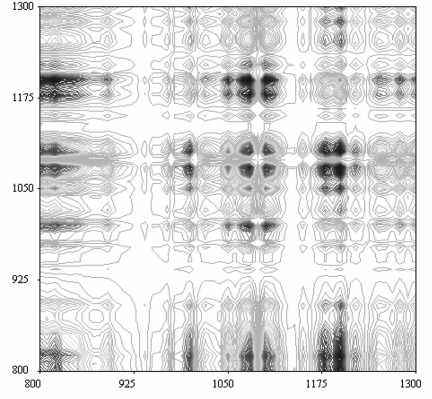


图 7 江西枳实原粉二维相关红外光谱分析

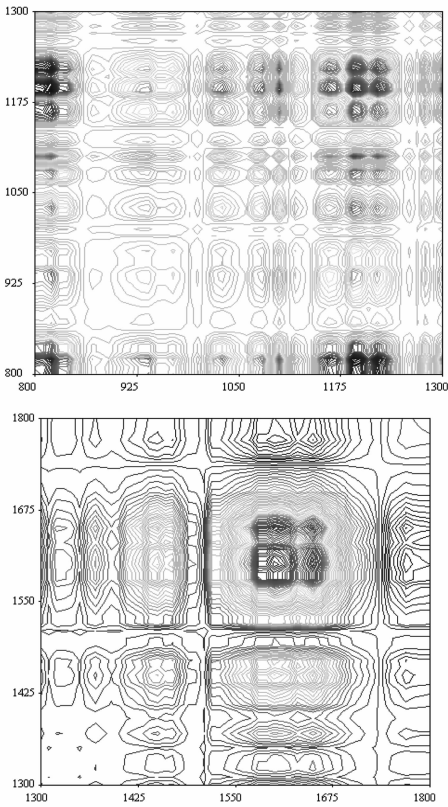


图8 广西枳实原粉二维相关红外光谱分析

高峰  $1\ 578\ \text{cm}^{-1}$ ; 广西枳实最高峰  $1\ 279\ \text{cm}^{-1}$ 。在  $1\ 300\sim 1\ 800\ \text{cm}^{-1}$  区域中, 江苏枳实的自动峰多而尖锐, 云南枳实明显少而平缓。江苏枳实最高峰  $1\ 597\ \text{cm}^{-1}$ , 次高峰  $1\ 649\ \text{cm}^{-1}$ ; 河北枳实最高峰  $1\ 567\ \text{cm}^{-1}$ ; 云南枳实最高峰  $1\ 609\ \text{cm}^{-1}$ ; 江西枳实最高峰  $1\ 098\ \text{cm}^{-1}$ ; 广西枳实最高峰  $1\ 649\ \text{cm}^{-1}$ , 次高峰  $1\ 578\ \text{cm}^{-1}$ 。

### 3 结论

在一维图谱中, 5 个产地枳实原粉均有  $3\ 410, 2\ 927, 1\ 607, 1\ 518, 1\ 276, 1\ 070, 620\ \text{cm}^{-1}$  等 7 个共有峰, 说明其有共同的芳环等的骨架振动、C-H 对称伸缩、C-OH 弯曲, = C-O-C 伸缩, C-CH<sub>3</sub> 骨架振动

等。在  $400\sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$  内整体峰形较为相似, 说明各产区枳实的整体化学成分基本相似; 在二阶导数谱上, 随着分辨率的增大, 可以分辨出广西枳实的特征峰少且钝, 整体谱图形态与其他 3 种样品差异明显, 江苏枳实的谱峰最多, 峰形最尖锐。进一步, 笔者在二维相关谱上, 5 种产地枳实形成的峰簇的数目和位置有明显差异, 可以作为鉴别不同产地枳实的依据。

### [参考文献]

- [1] 孙素琴, 周群, 秦竹. 中药二维相关红外光谱鉴定图集[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [2] 聂波, 张贵君, 孙素琴, 等. 不同金莲花药材的 IR 鉴别研究[J]. 中药材, 2006, 29(4): 323.
- [3] 周欣, 孙素琴, 黄庆华. FTIR 对不同产地陈皮的鉴别研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(12): 2453.
- [4] 孙鹏, 张小松, 范琦. 不同产地青蒿的 FTIR 指纹图谱分析[J]. 中成药, 2007, 29(12): 1721.
- [5] 樊克锋, 汤法银, 孙素琴, 等. FTIR 多级图谱对山茱萸及其掺伪品的鉴别[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(10): 93.
- [5] 吕署一, 王超, 王淳, 等. 甜橙枳实黄酮类成分提取工艺研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2010, 16(2): 1.
- [7] 王凌, 龚慕辛, 王智民, 等. 不同产地丹参药材红外光谱分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2010, 16(5): 34.
- [8] 白雁, 李珊, 王星, 等. 近红外光谱法快速测定金银花中绿原酸的含量[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(5): 66.
- [9] 王鹏, 郭庆梅, 赵启韬, 等. 白花丹参不同部位的红外光谱三级鉴定[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(9): 113.
- [10] 李家春, 肃伟, 孙兰, 等. 基于近红外光谱的白芍药材快速分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(6): 57.

[责任编辑 邹晓翠]