

毛菊苣与菊苣的红外光谱三级宏观指纹鉴定

杨伟俊^{1,2,4}, 罗玉琴¹, 再娜布², 满尔哈巴², 孙素琴³, 阿吉艾克拜尔·艾萨^{1*}

(1. 中国科学院新疆理化技术研究所, 乌鲁木齐 830011;

2. 新疆药物研究所维吾尔药重点实验室, 乌鲁木齐 830004;

3. 清华大学化学系, 北京 100084; 4. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

[摘要] 目的:建立毛菊苣与菊苣的红外光谱鉴定方法。方法:运用红外光谱三级鉴定法对毛菊苣和菊苣进行了分析鉴定。结果:两种药材的红外光谱表明毛菊苣中多糖类和芳香类成分含量高于菊苣。1 800~1 300 cm⁻¹区域的二阶导数红外光谱中,毛菊苣的1 593 cm⁻¹峰来自芳香类化合物,菊苣的1 660 cm⁻¹邻近峰来自蛋白质酰胺I带,毛菊苣的1 593,1 509,1 421、1 377和1 336 cm⁻¹峰与菊苣有显著差异;1 200~700 cm⁻¹区域的二阶导数红外光谱中,二者在717与713 cm⁻¹附近有相似的特征峰,而毛菊苣中的1 062和957 cm⁻¹峰与菊苣有明显差异。二维相关红外光谱中二者差异明显,在1 800~1 500 cm⁻¹区域,毛菊苣在1 590 cm⁻¹附近有很强的自动峰,在1 660 cm⁻¹附近有较弱的自动峰,菊苣在1 700~1 500 cm⁻¹区域内有非常宽的自动峰,且在1 800~1 700 cm⁻¹区域的自动峰也强于毛菊苣。菊苣在1 120~880 cm⁻¹波段有2个自动峰,而毛菊苣有3个自动峰。**结论:**红外光谱三级鉴定法可以简单、快捷、准确地对毛菊苣与菊苣进行生药鉴定。

[关键词] 菊苣; 红外光谱; 二阶导数红外光谱; 二维相关红外光谱; 鉴别

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2012)11-0131-05

[DOI] CNKI:11-3495/R.20120327.2700.013 **[网络出版时间]** 2012-03-27 17:05

[网络出版地址] <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20120327.1705.013.html>

[收稿日期] 201111249004)

[基金项目] 新疆维吾尔自治区重大专项(201130105)

[第一作者] 杨伟俊,博士,副研究员,Tel:0991-2320292,E-mail:wilfred3106@163.com

[通讯作者] *阿吉艾克拜尔·艾萨,研究员,从事天然产物研究,Tel:0991-3835679,E-mail:haji@ms.xjb.ac.cn

表2 颗粒样品测定

批号	胡芦巴碱/mg·g ⁻¹
20100221	2.13
20100225	2.09
20100230	2.19
平均含量	2.14

3 讨论

本实验测得保肝颗粒中胡芦巴碱的平均含量2.14 mg·g⁻¹,结果满意。但考虑到中药材受产地、采收季节、贮存时间等影响,本实验把胡芦巴碱含量下限拟定为2.00 mg·g⁻¹。

在胡芦巴中胡芦巴碱是其主要药效成分,故对制剂中胡芦巴碱的含量进行测定很有实际意义。本文采用HPLC测定复方保肝颗粒中胡芦巴碱的含量,大大提高了实验的灵敏性与选择性,测定结果准

确可靠,专属性强。胡芦巴碱的含量测定可为保肝颗粒的质量控制提供依据。

[参考文献]

- [1] 赵怀清,曲燕,王学娅,等. 高效液相色谱法测定胡芦巴中胡芦巴碱的含量[J]. 中国中药杂志, 2002, 27(3):194.
- [2] 中国药典. 一部[S]. 2005:167.
- [3] 吴地尧,胡魁伟,康琛,等. 女贞子药材中甘露醇的含量测定[J]. 中国实验方剂学杂志, 2008, 14(7):8.
- [4] 郑晓珂,董三丽,冯卫生,等. 冬凌草的质量控制研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2005, 11(2):10.
- [5] 陈英红,黄恩喜,姜瑞芝. 参皇霜质量标准研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2005, 11(3):13.

[责任编辑 邹晓翠]

Study on Identification of *Cichorium glandulosum* and *Cichorium intybus* by Multi-steps Infrared Macro-fingerprint Method

YANG Wei-jun^{1,2,4}, LUO Yu-qin¹, Zaynap², Marhaba², SUN Su-qin³, HajiAkber-Aisa^{1*}

(1. Xinjiang Technical Institute of Physics and Chemistry, Urumqi 830011, China;

2. Xinjiang Institute of Materia Medica, Urumqi 830002, China;

3. Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

4. Chinese Academy of Sciences, Beijing 100084, China)

[Abstract] **Objective:** The establishment of infrared spectral identification for *Cichorium glandulosum* and *C. intybus* was carried out. **Method:** The use of infrared spectroscopy of three identification methods for *C. glandulosum* and *C. intybus* were analyzed and identified. **Result:** Infrared spectra showed that sugar and aromatic component content in the *C. glandulosum* was higher than *C. intybus*. Observing their secondary derivative spectra in the range of 1 800-1 300 cm^{-1} , the strongest peak of *C. glandulosum* is at 1 593 cm^{-1} and it is from the aromatic compounds, and the peak of *C. intybus* is at 1 660 cm^{-1} which from the protein amide I band, the intensity of peaks at 1 593, 1 509, 1 421, 1 377, 1 336 cm^{-1} of *C. glandulosum* is more different from *C. intybus*. In 1 200-700 cm^{-1} , there have similar peaks at the 717, 713 cm^{-1} , in addition, the strongest peak of *C. glandulosum* is at 1 063, 957 cm^{-1} , more different from *C. intybus*. The distinction of 2D IR correlation spectra is more obvious. In 1 800-1 500 cm^{-1} , the stronger automatic peaks of *C. glandulosum* present at 1 590, 1 660 cm^{-1} , respectively, but those of *C. intybus* have a very wide area auto peak in the 1 700-1 500 cm^{-1} , respectively. In 1 120-880 cm^{-1} , *C. glandulosum* has three automatic peaks while *C. intybus* has two automatic peaks. **Conclusion:** The infrared spectra of three identification method are simple, fast, can be used in the identification of *C. glandulosum* and *C. intybus*.

[Key words] *C. glandulosum* and *Cichorium intybus*; general infrared spectroscopy (FTIR); secondary derivative spectra; two dimensional correlation; infrared spectroscopy (2D-IR)

菊科菊苣属植物我国产 3 种,其中毛菊苣仅产自新疆。药用菊苣为菊苣 *Cichorium intybus* L. 和毛菊苣 *Cichorium glandulosum* Boiss. et Huet. 的地上部分、根及种子^[1-2]。菊苣为维吾尔族习用药材,维名卡斯纳 (*kasina*),具有清热、利尿、利胆、消炎等功效,用于湿热黄疸、胃痛食少、水肿尿少等^[3],维吾尔医认为该药生湿生寒,调节异常胆液质,降低肝火清胃之热^[4]。药理学研究表明毛菊苣根提取物具有保肝,降血糖,降血脂等作用,种子提取物具有抗肝毒性作用^[5-7]。

毛菊苣与菊苣植物形态相近,所含化学成分相似。虽然二者在性状、显微和薄层色谱等方面的鉴定方法已有报道,但稳定性较差,且二者饮片性状及其相近,已被混淆,为保障临床用药安全,有必要建立有效的生药鉴定方法。近年来,傅里叶变换红外光谱法(FTIR)在中药鉴别研究中的应用受到了越来越多的关注^[8-9]。红外光谱三级鉴定法依次采用

红外光谱、二阶导数红外光谱、二维红外相关光谱对物质进行分析,三者分辨率依次增大,可将各物质间谱图差别逐渐放大^[10-13]。该方法方便、快速,并且不破坏药材的完整性,本文采用此方法对毛菊苣及菊苣进行了分析与鉴定。

1 材料

1.1 仪器设备 FT-IR 型红外光谱仪为美国 PerkinElmer 公司的 Spectrum GX, DTGS 型检测器,分辨率 4 cm^{-1} ,测量范围 4 000 ~ 400 cm^{-1} ,扫描信号累加 16 次,OPD 速度为 0.2 $\text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,扫描时实时扣除水和 CO_2 的干扰。50-886 型变温附件(Love Control 公司),控温范围 50 ~ 120 $^{\circ}\text{C}$,每隔 10 $^{\circ}\text{C}$ 进行 1 次红外光谱扫描,升温速率为 2 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

1.2 样品来源 毛菊苣产自新疆昌吉地区吉木萨尔县,分别于 2007 年 7 月和 2009 年 8 月,为人工栽培品种;菊苣药材产自新疆昌吉地区玛纳斯县、吉木萨尔县、伊犁特克斯南岸 78 团伊沟南岸、特克斯 78

团源库什合二路口、乌鲁木齐市、新疆阜康天山天池,均由新疆维吾尔自治区药物研究所刘勇民教授鉴定,样品保存于新疆维吾尔自治区药物研究所标本室。

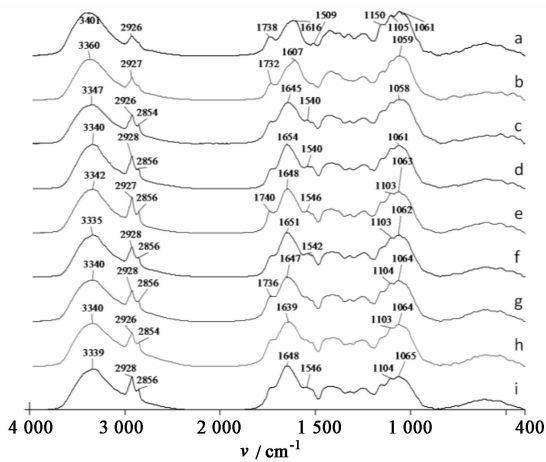
1.3 样品制备 将干燥毛菊苣和菊苣药材分别粉碎,过 200 目筛后,取药材粉末 3 mg 与溴化钾 200 mg 混合,烘干,研磨均匀压片,测定红外光谱图。

原药材的 KBr 盐片放在变温池内,通过程序控制升温,从 50 ℃ 到 120 ℃ 每隔 10 ℃ 进行原位实时扫描红外谱图,获得动态光谱集。

1.4 数据处理 二阶导数红外光谱:PerkinElmer 公司 Spectrum v3.02 操作软件,平滑点数为 13;二维红外相关谱图的获得采用清华大学自行设计的二维相关分析软件进行分析处理。

2 结果与讨论

2.1 毛菊苣和菊苣原药材的红外光谱分析 毛菊苣和菊苣的红外光谱(图 1)中,3 400~3 300 cm^{-1} 附近为羟基 O-H 伸缩振动吸收峰,2 925,2 855 cm^{-1} 附近为亚甲基 C-H 反对称和对称伸缩振动吸收峰,1 740~1 730 cm^{-1} 附近为羰基 C=O 伸缩振动吸收峰,1 650,1 545 cm^{-1} 附近为蛋白质酰胺 I 带和酰胺 II 带吸收峰,1 150~1 050 cm^{-1} 为糖类分子 C-O 伸缩振动吸收峰。上述解析结果说明,毛菊苣和菊苣中均含大量的蛋白质和糖类成分,而毛菊苣中 1 610,1 510 cm^{-1} 附近的芳香环骨架振动吸收峰说明其中芳香类有效成分(黄酮类与香豆素类)较多^[3,14-15]。



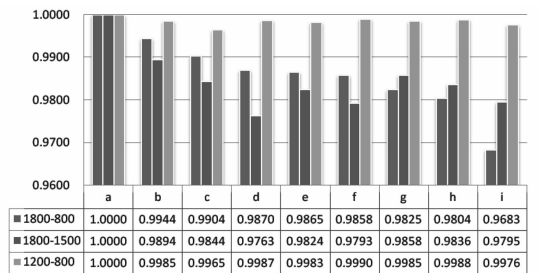
a,b 为吉木萨尔毛菊苣; c~i 为菊苣

图 1 毛菊苣和不同产地菊苣的红外光谱

毛菊苣和菊苣在 1 150~1 050 cm^{-1} 的糖类分子 C-O 伸缩振动吸收峰很相似,说明其中含有相似的多糖类成分。与菊苣在 1 650,1 545 cm^{-1} 附近的

蛋白质酰胺 I 带和 II 带吸收峰不同,毛菊苣在 1 610,1 510 cm^{-1} 附近的吸收峰较明显,说明其中芳香类成分的相对含量高于菊苣。毛菊苣在 1 738,1 732 cm^{-1} 附近的羰基吸收峰位置与常见的 1 745 cm^{-1} 附近长链脂肪酸的甘油酯吸收峰有较大差异,而且在 2 925,2 855 cm^{-1} 附近的亚甲基伸缩振动吸收峰并不十分强,说明毛菊苣中的羰基并非来自于油脂类成分。根据相关文献^[16],毛菊苣所含某些多糖类成分中具有糖醛酸基团,故毛菊苣 1 738 和 1 732 cm^{-1} 附近的吸收峰应该主要来自这些糖醛酸基团。

菊苣与毛菊苣的不同区域红外光谱相关系数如图 2 所示。在 1 800~1 500 cm^{-1} ,菊苣与毛菊苣的相关系数较低,说明其中所含芳香类物质、蛋白质和酯类成分的差异较大。在 1 200~800 cm^{-1} 区域内,菊苣的相关系数较高,说明所含多糖类成分分子结构的相似性。不同样本在 1 800~800 cm^{-1} 区域内红外光谱的相关系数反映了其整体成分的相似程度。在 1 800~800 cm^{-1} 的相关系数低于 1 200~800 cm^{-1} 区域,一方面是因为菊苣与毛菊苣所含芳香类物质、蛋白质和酯类成分等差异较大,另一方面是因为菊苣与毛菊苣所含多糖类成分的相对含量不同^[17-18]。



a,b 为吉木萨尔毛菊苣; c~i 为菊苣

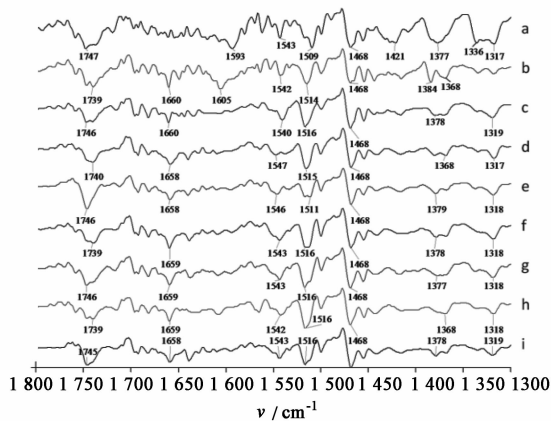
图 2 毛菊苣与菊苣的红外光谱相关系数

综上所述,毛菊苣和菊苣的红外光谱分析结果说明二者均含有较多的蛋白质和多糖,但是两类成分的相对含量有所不同。毛菊苣中多糖类成分含量较高,而且其中芳香类成分(黄酮类和香豆素类有效成分)的含量也要高于菊苣。因此,预期毛菊苣的药效应该优于菊苣。

2.2 毛菊苣和不同产地菊苣原药材的二阶导数红外光谱分析 二阶导数光谱可以对原红外光谱上的重叠峰进行一定程度的分辨,因而可以发掘更多的样本信息,寻找出不同样本间的差异。

在 1 750~1 730 cm^{-1} 的二阶导数红外光谱(图 3)中,毛菊苣与菊苣的羰基吸收峰位置不同,说明

其中所含羰基基团的结构差异。毛菊苣的 $1\ 593\ \text{cm}^{-1}$ 峰来自其中的芳香类化合物,而菊苣中 $1\ 660\ \text{cm}^{-1}$ 附近的峰则来自蛋白质酰胺 I 带,进一步支持上述毛菊苣中芳香类成分含量高于菊苣的结论。毛菊苣中的 $1\ 593, 1\ 509, 1\ 421, 1\ 377, 1\ 336\ \text{cm}^{-1}$ 峰与菊苣有显著差异,可以作为二者生药鉴定的依据。

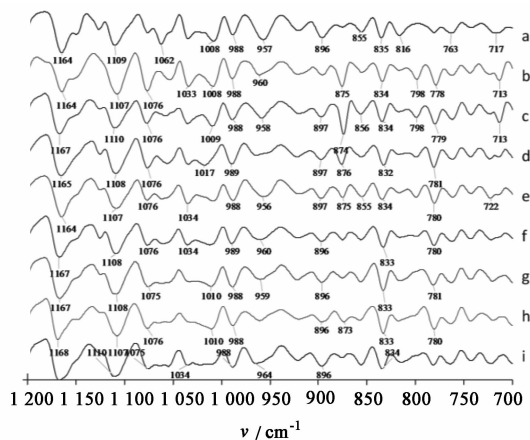


a, b 为吉木萨尔毛菊苣; c ~ i 为菊苣

图 3 毛菊苣和不同产地菊苣的

二阶导数红外光谱 ($1\ 800 \sim 1\ 300\ \text{cm}^{-1}$)

在 $1\ 200 \sim 700\ \text{cm}^{-1}$ 区域的二阶导数红外光谱(图 4)上,毛菊苣和菊苣的差异主要与其所含糖类成分有关。这一区域既包含了糖类分子 C-O 伸缩振动吸收峰,又包括了糖环骨架振动吸收峰和 C-H, C-O 等化学键弯曲振动吸收峰。毛菊苣和菊苣在 $717, 713\ \text{cm}^{-1}$ 附近有相似的特征峰,毛菊苣中的 $1\ 062, 957\ \text{cm}^{-1}$ 峰与菊苣有较为明显的差异。



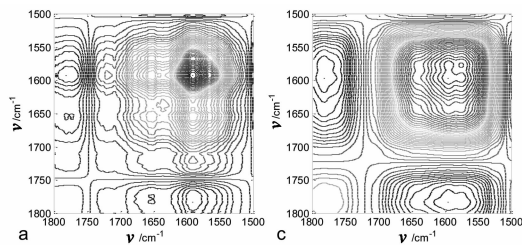
a 和 b 为吉木萨尔毛菊苣; c-i 为菊苣

图 4 毛菊苣和菊苣的二阶导数红外光谱 ($1\ 200 \sim 700\ \text{cm}^{-1}$)

2.3 毛菊苣和菊苣原药材的二维相关红外光谱分析

2.3.1 $1\ 800 \sim 1\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 波段的二维相关红外光

谱分析 毛菊苣和菊苣在 $1\ 800 \sim 1\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 波段的二维红外相关谱图(图 5)可看出两者的差别还是极为明显的。这一区域主要包含芳香类物质、蛋白质和酯类成分的吸收峰。不同类型成分的热稳定性不同,在施加热扰动之后,不同成分的吸收峰变化速度和幅度有所不同,反映为二维相关红外光谱上不同的特征峰。因此,通过二维相关红外光谱可以更清晰的看到不同药材之间的差异^[19]。毛菊苣在 $1\ 590\ \text{cm}^{-1}$ 附近有很强的自动峰,另外在 $1\ 660\ \text{cm}^{-1}$ 附近有较弱的自动峰。而菊苣在 $1\ 700 \sim 1\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 区域内有非常宽的自动峰,而且在 $1\ 800 \sim 1\ 700\ \text{cm}^{-1}$ 区域的自动峰也相对强于毛菊苣。

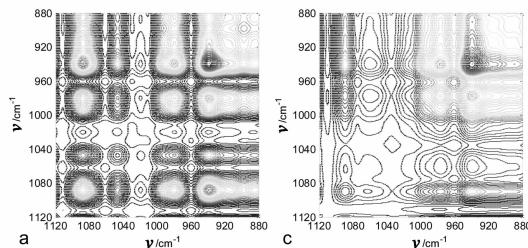


a. 昌吉地区吉木萨尔县毛菊苣; c. 伊犁地区特克斯县菊苣

图 5 毛菊苣和菊苣的二维相关红外光谱 ($1\ 800 \sim 1\ 500\ \text{cm}^{-1}$)

2.3.2 $1\ 120 \sim 880\ \text{cm}^{-1}$ 波段的二维相关红外光谱

分析 在 $1\ 120 \sim 880\ \text{cm}^{-1}$ 波段的二维相关红外光谱上(图 6),毛菊苣和菊苣的差异表现得非常显著,这一区域的差异反映了二者所含糖类成分的不同。菊苣在 $958\ \text{cm}^{-1}$ 处有个明显的自动峰,毛菊苣主对角线上出现 2 个自动峰,除了和菊苣相同位置的 $958, 988\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰外,还在 $1\ 062\ \text{cm}^{-1}$ 处也有强峰,但 $958\ \text{cm}^{-1}$ 处的自动峰强度要弱于菊苣。因此,通过二维相关红外光谱,可以对毛菊苣和菊苣进行明确的区分。



a. 昌吉地区吉木萨尔县毛菊苣; c. 伊犁地区特克斯县菊苣

图 6 毛菊苣和不同产地菊苣的
二维相关红外光谱 ($1\ 120 \sim 880\ \text{cm}^{-1}$)

3 结论

通过红外三级鉴定法可以快速方便的区分鉴别毛菊苣和菊苣,且表现分辨率逐渐提高。一维谱图尽管二者相似度较高,但与菊苣在 $1\ 650, 1\ 545$

cm^{-1} 附近的蛋白质酰胺 I 带和 II 带吸收峰不同,毛菊苣在 $1\ 610, 1\ 510\ \text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰比较明显,说明其中芳香类成分的相对含量高于菊苣;二阶导数红外光谱在 $1\ 750 \sim 1\ 730\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 200 \sim 700\ \text{cm}^{-1}$ 两个波段毛菊苣和菊苣的出峰位置和峰形差别较大,通过比较两个波段的峰形即可将二者加以区别。在二维红外相关谱图中,两者的差别被进一步放大, $1\ 800 \sim 1\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 波段毛菊苣在毛菊苣在 $1\ 590\ \text{cm}^{-1}$ 附近有很强的自动峰,另外在 $1\ 660\ \text{cm}^{-1}$ 附近有较弱的自动峰。而菊苣在 $1\ 700 \sim 1\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 区域内有非常宽的自动峰,而且在 $1\ 800 \sim 1\ 700\ \text{cm}^{-1}$ 区域的自动峰也相对强于毛菊苣; $1\ 120 \sim 880\ \text{cm}^{-1}$ 波段的毛菊苣呈现 3 个自动峰,而菊苣则出现 2 个自动峰。由此可见,通过红外三级鉴定法可以快速方便的区分鉴别毛菊苣和菊苣,且表观分辨率逐渐提高。

根据以上分析结果可知,红外光谱法可为毛菊苣和菊苣中药材的整体鉴定分析提供大量信息。这种将原药材谱图三级宏观指纹鉴定分析方法,可快速、有效地对毛菊苣和菊苣药材进行鉴定,为道地药材的鉴定和分析提供了新的有效方法。使用红外光谱三级鉴别法,即可快速了解毛菊苣和菊苣主体成分的相似性与差异性,又可逐级放大不同样本间的成分差异,从而对不同产地样本进行鉴别区分。

[参考文献]

[1] 中国药典. 一部[S]. 2010.

[2] 新疆维吾尔自治区食品药品监督管理局. 新疆维吾尔自治区药材标准. 第 1 册[S]. 乌鲁木齐:新疆人民卫生出版社, 2010:127.

[3] 吴汉夔,樊玉平,巴杭,等. 毛菊苣种子精油化学成分的气相色谱-质谱法分析[J]. 光谱实验室, 2005, 22(4):695.

[4] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草. 维吾尔药卷[M]. 上海:上海科学技术出版社, 2005:326.

[5] Pushparaj P N, Low H K, Manikandan J, et al. Anti-diabetic effects of *Cichorium intybus* in streptozotocin-induced diabetic rats[J]. J Ethnopharmacol, 2007, 111

(2): 430.

[6] Gilani A H, Janbaz K H, Sharh B H. Esculetin Prevents liver damage induced by paracetamol and CCl_4 [J]. Pharm Res, 1998, 37(1):31.

[7] Ahmed B, Al-Howiriy T A, Siddiqui A B. Antihepatotoxic activity of seeds of *cichorium intybus* [J]. J Ethnopharm, 2003, 87(2):238.

[8] SUN Su-qin, ZHOU Qun, YU Jian-yuan, et al. Spectroscopy and Spectral Analysis[J]. 光谱学与光谱分析, 2000, 20(2): 72.

[9] 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.

[10] 王凤岭,周建科,吴婧,等. 栽培与野生丹参的红外光谱三级鉴定研究[J]. 现代仪器, 2006(5): 18.

[11] 金向军,李晓萍,刘志强. 傅里叶变换红外光谱用于朝鲜淫羊藿的品质分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(4): 614.

[12] 周晶,孙建云,徐胜艳,等. 八角茴香与其伪品莽草的红外光谱三级鉴定研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(12): 2865.

[13] 韩明霞,周群,李全宏,等. 不同产地葛根红外光谱的三级鉴定[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(7): 1852.

[14] 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.

[15] 吴明侠,王晶娟,张贵君,等. 不同产地野菊花中蒙花苷含量与红外光谱的对比[J]. 中国实验方剂学杂志, 2010, 16(14): 54.

[16] 吴汉夔. 毛菊苣化学成分和生物活性研究[D]. 乌鲁木齐:中国科学院新疆理化技术研究所, 2008.

[17] SUN Su-Qin, ZHOU Qun, CHEN Jian-Bo. Infrared spectroscopy for complex mixtures [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011: 98.

[18] 裘兰兰,李明梅,陈丽娟,等. 红外光谱法在药物定量分析中的应用[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(18): 272.

[19] 孙素琴,周群,陈建波. 中药红外光谱分析与鉴定[M]. 北京:化学工业出版社, 2010.

[责任编辑 邹晓翠]