

## 利用 FTIR 指纹图谱研究中药材黄芪

李桂兰<sup>1</sup>, 赵慧辉<sup>2\*</sup>, 刘养清<sup>1</sup>, 赵平<sup>3</sup>, 裴晓丽<sup>1</sup>, 孙玉静<sup>1</sup>, 唐湘媛<sup>1</sup>

1. 山西中医学院, 山西 太原 030024

2. 北京中医药大学, 北京 100029

3. 天津中医药大学, 天津 300193

**摘要** 为了寻求简便快速鉴别黄芪不同生长年限和不同产地的新方法, 该文采用分辨率高、准确度高, 简便快捷、无污染的 FTIR 光谱法, 研究了山西不同产地同一生长年限黄芪 FTIR 的光谱特征, 并与内蒙和甘肃的黄芪作了比较; 同时考察了山西同一产地不同生长年限黄芪的 FTIR 光谱特征。结果表明: 22 批样品的黄芪共有峰为 9 处, 可用于鉴别黄芪的真伪; 差异峰有 5 处, 其峰的数目、形状及相对强度可用于区分黄芪的不同产地和不同生长年限。因此, 可以利用 FTIR 指纹图谱方便快捷地区分不同生长年限和不同产地的黄芪。

**关键词** 傅里叶变换红外光谱; 指纹图谱; 黄芪; 吸收峰

**中图分类号:** O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2010)06-1493-05

### 引言

黄芪为豆科植物蒙古黄芪 *Astragalus membranaceus* (Fisch.) Bge. var. *mongholicus* (Bge.) Hsiao 或膜荚黄芪 *Astragalus membranaceus* (Fisch.) Bge. 的干燥根。春秋两季采挖, 除去须根及根头, 晒干。味甘, 温。归肺、脾经。本品具有补气固表、利尿排毒、排脓、敛疮生肌等功效<sup>[1]</sup>。山西省为黄芪道地产地, 主产地在浑源县<sup>[2]</sup>。黄芪有效成分主要有: 皂苷类: 黄芪皂苷甲、乙、丙, 大豆皂苷 I, 异黄芪皂苷 II 等; 黄酮类: 芒柄花素, 毛蕊异黄酮等; 氨基酸类: 8-氨基丁酸, 天冬酰胺等; 多糖类: 黄芪多糖 I、II、III 等。传统的质量控制指标一般是测定其黄芪甲苷的含量, 难以全面反映药材的内在质量, 近年来多采用色谱指纹图谱的方法, 但分离提取过程一般很复杂且色谱条件的建立耗时费力。利用傅里叶变换红外光谱分析法(简称 FTIR), 对黄芪药材进行鉴别研究目前尚未见文献报道。

本文在以往研究的基础上<sup>[3-9]</sup>, 采用 FTIR 光谱法, 对 22 批黄芪样品绘制 FTIR 红外指纹图谱, 确定了山西产黄芪的指纹图谱特点, 并与蒙古, 甘肃产黄芪做了比较, 又以山西不同产地、不同生长年限的黄芪相互对比, 确定山西产黄芪不同生长年限、不同产地的指纹图谱特点。研究结果为黄芪

药材的质量评价提供了科学依据。

### 1 材料与方法

#### 1.1 仪器

ABB Bomem MB Series Arid-Zone 傅里叶变换红外光谱仪, FW-4 型压片机(天津市光学仪器厂), HF-2 型压片模具(天津市光学仪器厂), 红外灯, 玛瑙研钵。

#### 1.2 药品样品来源与方法

溴化钾(分析纯, 天津市北辰骅跃化学试剂厂), 125 °C 烘 5 h, 放入干燥器中备用。黄芪对照药材, 购于中国药品生物制品检定所(编号: 974-200106), 为豆科植物蒙古黄芪 *Astragalus membranaceus* (Fisch.) Bge. var. *mongholicus* (Bge.) Hsiao 的干燥根。

黄芪样品 22 批(均经过山西中医学院中药系中药鉴定教研室牛燕珍老师鉴定为蒙古黄芪), 情况见表 1。

将粉碎成细粉的样品各 0.5 g, 用无水乙醇超声提取后滤过, 将滤液置于表面皿中, 静置自然挥发干溶剂后, 于玛瑙研钵中在红外灯下研成极细粉末, 取 1~2 mg, 加入 KBr 100 mg, 研磨, 压片, 上机测定。

#### 1.3 仪器性能

用聚苯乙烯薄膜(厚度约为 0.04 mm) 绘制光谱图, 测

收稿日期: 2009-08-12, 修订日期: 2009-11-16

基金项目: 山西省国际科技合作项目(2007081032)资助

作者简介: 李桂兰, 女, 1967 年生, 山西中医学院副教授 e-mail: zyxygl0306@126.com

\* 通讯联系人 e-mail: zhaohh@bucm.edu.cn

**Table 1 Growth years and producing areas information of astragalus membranaceus**

序号	生长年限	产地
1	2	山西浑源县(购于太原市双鹤药业)
2	2	山西浑源县(07年春季采集)
3	2	山西安泽县(07年春季采集)
4	2	山西应县(06年秋季采集)
5	2	山西安泽县药材公司(07年)
6	2	甘肃省(06年秋季采集)
7	2	山西浑源关二乡小银儿村(07年春季采集)
8	2	山西繁峙县(07年春季采集)
9	2	内蒙(07年春季采集)
10	2	内蒙(06年秋季采集)
11	3	山西浑源(07年春季采集)
12	4	山西浑源(07年春季采集)
13	5	山西浑源(07年春季采集)
14	1	内蒙固阳(07年春季采集)
15	3	内蒙固阳(07年春季采集)
16	3	山西应县(07年春季采集)
17	4	山西应县(07年春季采集)
18	5	山西应县(07年春季采集)
19	3	甘肃(06年秋季采集)
20	3	山西应县(06年秋季采集)
21	3	山西繁峙(07年春季采集)
22	3	内蒙(06年秋季采集)

试傅里叶变换红外光谱仪的性能。仪器的分辨率:在  $3\ 110\sim 2\ 850\text{ cm}^{-1}$  范围内能清晰地分辨出碳氢伸缩振动的 7 个峰,并且在  $2\ 924\text{ cm}^{-1}$  峰谷与  $2\ 850.7\text{ cm}^{-1}$  的峰尖之间距大于  $18\%T$ ;  $1\ 601.4\text{ cm}^{-1}$  的峰谷与  $1\ 583.1\text{ cm}^{-1}$  峰尖之间距大于  $12\%T$ 。波数重现性:在  $4\ 000\sim 2\ 000\text{ cm}^{-1}$  区间波数误差小于  $\pm 0.02\text{ cm}^{-1}$ ,在  $2\ 000\sim 500\text{ cm}^{-1}$  区间波数误差小于  $0.01\text{ cm}^{-1}$ 。波长精度:用  $3\ 027, 2\ 851, 1\ 601, 1\ 028, 907\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰对仪器的波数进行校正,在  $3\ 000\text{ cm}^{-1}$  附近波长误差小于  $\pm 1.0\text{ cm}^{-1}$ ;在  $1\ 000\text{ cm}^{-1}$  附近波长误差小于  $\pm 0.3\text{ cm}^{-1}$ ,仪器性能优于药典要求<sup>[11]</sup>。

## 2 方法学考察

### 2.1 精密度考察

同一样品处理后连续测定 6 次,得到 6 个红外光谱图,考察了  $3\ 559.4, 2\ 928.5, 2\ 862.2, 1\ 730.1, 1\ 628.4, 1\ 432.8, 1\ 239.5, 1\ 061.5, 914.74, 683.43\text{ cm}^{-1}$  附近的 10 个峰的峰位,其 RSD(%) 最大为  $0.019\%$ ;最小为  $0.0028\%$ 。

### 2.2 重复性考察

将一个样品分别称 6 份,每份  $0.5\text{ g}$  用无水乙醇提取干燥后压片,做 6 个红外光谱图,考察了 2.1 项下的 10 个峰的峰位,其 RSD(%) 最大为  $0.25\%$ ;最小为  $0.0059\%$ 。

### 2.3 稳定性考察

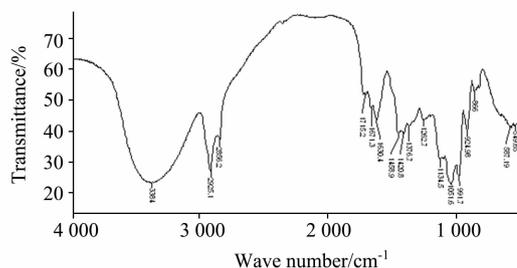
将同一样品处理后,分别于 0, 2, 4, 6, 8 h 测定得到 5 个红外光谱图,考察了 2.1 项下的 10 个峰的峰位,其 RSD

(%) 最大为  $0.11\%$ ;最小为  $0.0028\%$ 。

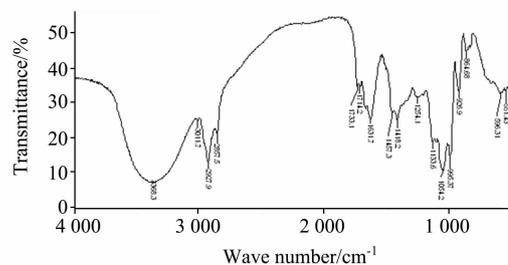
三者均远小于  $2\%$ ,故红外光谱的精密度、稳定性和重复性均特好。

## 3 结果与讨论

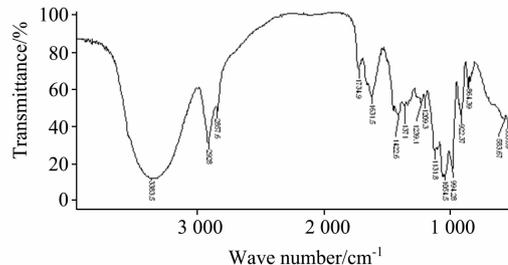
经过对黄芪对照药材和 22 批黄芪样品的红外光谱进行细致的考察分析,得出了黄芪的共有红外光谱特征峰及有区别意义的差异峰。黄芪对照药材的红外光谱见图 1,浑源、应县、安泽、甘肃、内蒙黄芪的红外光谱分别见图 2~图 6。



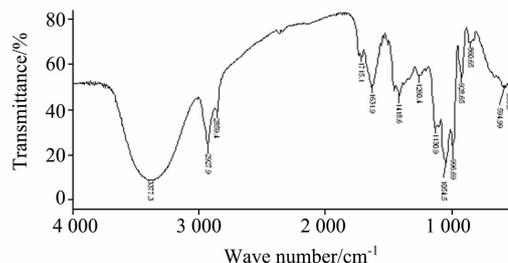
**Fig. 1 FTIR fingerprint of astragalus membranaceus reference substance**



**Fig. 2 FTIR fingerprint of astragalus membranaceus in Shanxi Hunyuan (2 years old)**



**Fig. 3 FTIR fingerprint of astragalus membranaceus in Shanxi Yingxian (2 years old)**



**Fig. 4 FTIR fingerprint of astragalus membranaceus in Shanxi Anze (2 years old)**

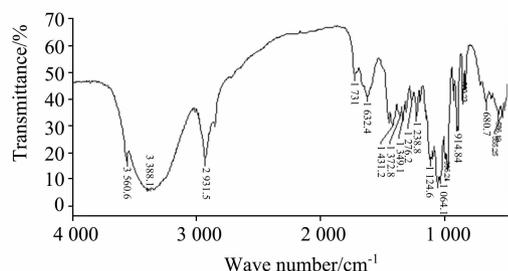


Fig. 5 FTIR fingerprint of astragalus membranaceus in Gansu (2 years old)

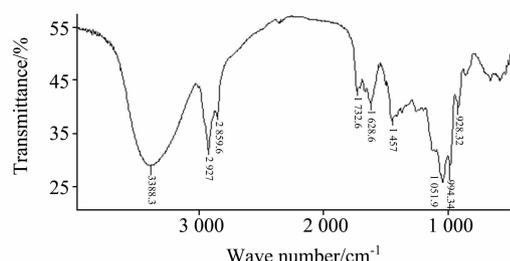


Fig. 6 FTIR fingerprint of astragalus membranaceus in Neimeng (2 years old)

### 3.1 不同产地同一生长年限黄芪 FTIR 光谱特征

#### 3.1.1 黄芪的共有峰

(1)有 3 390  $\text{cm}^{-1}$ 附近的宽强羟基峰。(2)有 2 927  $\text{cm}^{-1}$ 附近尖锐的中等强度的甲基伸缩振动吸收峰。(3)有 2 862  $\text{cm}^{-1}$ 附近的尖锐但强度比 2 927  $\text{cm}^{-1}$ 较小的亚甲基伸缩振动吸收峰。(4)有 1 720  $\text{cm}^{-1}$ 附近的较锐较小的羰基峰。(5)有 1 633  $\text{cm}^{-1}$ 附近的较强较宽的双键峰。(6)有 1 430~1 230  $\text{cm}^{-1}$ 的数个强度不等的小峰(不同产地此处峰各异)。(7)有 1 054  $\text{cm}^{-1}$ 附近的宽强峰(C—O 单键),其左右各有一个肩峰,右侧较锐,左侧是两个紧邻的小峰。(8)在 931  $\text{cm}^{-1}$ 附近有 1 055  $\text{cm}^{-1}$ 的一个肩峰。(9)在 862  $\text{cm}^{-1}$ 附近有不规则的糖的小峰。

#### 3.1.2 黄芪的差异峰

(1)在 1 726  $\text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰,产地不同其强度和形状各异。(2)在 1 633  $\text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰,产地不同其强度和形状各异。(3)1 430~1 230  $\text{cm}^{-1}$ 的数个峰,随产地的不同,其强度和形状各不相同。(4)1 113  $\text{cm}^{-1}$ 附近的肩峰和 1 054  $\text{cm}^{-1}$ 左侧的两个紧邻的小峰,随着生长年限在变化。(5)862  $\text{cm}^{-1}$ 附近的不规则峰随产地的不同而不同。

#### 3.1.3 各产地峰的特点(2年生)

(1)浑源黄芪(与黄芪对照药材的红外光谱图最相似)

①在大于 3 000  $\text{cm}^{-1}$ 处有小吸收峰。②1 632  $\text{cm}^{-1}$ 附近的峰远大于 1 723  $\text{cm}^{-1}$ 附近的峰,并且 1 632  $\text{cm}^{-1}$ 左侧有肩峰。③在 1 420~1 250  $\text{cm}^{-1}$ 范围内,峰数少而峰较圆钝。④浑源境内黄芪在 1 725~1 630  $\text{cm}^{-1}$ 范围内和 862  $\text{cm}^{-1}$ 附近的峰有区别。

(2)应县黄芪

①在大于 3 000  $\text{cm}^{-1}$ 处几乎无吸收峰。②1 633  $\text{cm}^{-1}$ 附

近的峰远大于 1 726  $\text{cm}^{-1}$ 附近的峰,1 632  $\text{cm}^{-1}$ 左侧的肩峰不明显。③在 1 420~1 250  $\text{cm}^{-1}$ 范围内,峰数较多但不锐。

④928  $\text{cm}^{-1}$ 附近的峰较钝,不分叉。

(3)安泽黄芪

①在大于 3 000  $\text{cm}^{-1}$ 处几乎无吸收峰。②1 633  $\text{cm}^{-1}$ 附近的峰远大于 1 726  $\text{cm}^{-1}$ 附近的峰,并且 1 632  $\text{cm}^{-1}$ 左侧无肩峰。③在 1 420~1 250  $\text{cm}^{-1}$ 峰很多且较钝。④与浑源 2 年生黄芪较相似。

(4)甘肃黄芪

①在 3 557  $\text{cm}^{-1}$ 附近有明显的吸收峰。②在大于 3 000  $\text{cm}^{-1}$ 处有极小的吸收峰。③1 633  $\text{cm}^{-1}$ 附近的峰大于 1 726  $\text{cm}^{-1}$ 附近的峰,并且 1 632  $\text{cm}^{-1}$ 左侧几无肩峰。④在 1 420~1 250  $\text{cm}^{-1}$ 峰很多且较锐。在此范围内的右端有象山字样的锐峰(与山西黄芪不同)。⑤931  $\text{cm}^{-1}$ 附近和 851  $\text{cm}^{-1}$ 附近的峰分叉、强度大且尖锐。

(5)内蒙黄芪

①在大于 3 000  $\text{cm}^{-1}$ 处几无吸收峰。②1 633  $\text{cm}^{-1}$ 附近的峰略大于 1 726  $\text{cm}^{-1}$ 附近的峰。③在 1 420~1 250  $\text{cm}^{-1}$ 峰数目很少。④931  $\text{cm}^{-1}$ 附近和 851  $\text{cm}^{-1}$ 附近的峰较小、较钝。⑤内蒙黄芪与浑源黄芪的 FTIR 图谱最相似,大概是地理位置紧相连有关。

### 3.2 同一产地不同生长年限黄芪 FTIR 光谱特征

同一产地 2 年生黄芪共同特征是: 1 059  $\text{cm}^{-1}$ 左侧并列的 2 个肩峰等高。随着生长年限增加,这两个小肩峰不等高,左侧明显低于右侧,形成斜坡。930 与 996  $\text{cm}^{-1}$ 的峰(均为 1 056  $\text{cm}^{-1}$ 峰的肩峰),随生长年限的增加有降低的趋势。

#### 3.2.1 浑源 2~5 年生黄芪特征

①2 年生的 1 723  $\text{cm}^{-1}$ 附近的峰远小于 1 630  $\text{cm}^{-1}$ 附近的峰; 1 630 与 1 119  $\text{cm}^{-1}$ 的峰几乎等高(见图 2)。②3 年生的 1 723, 1 630, 1 119  $\text{cm}^{-1}$ 附近的峰等高(见图 7)。③4 年生的与 3 年生的无显著差别(见图 8), 3 年生的 1 459  $\text{cm}^{-1}$ 峰略高。④5 年生的 1 723  $\text{cm}^{-1}$ 附近的峰远小于 1 630  $\text{cm}^{-1}$ 附近的峰,与 2 年生的相似,但 930 与 996  $\text{cm}^{-1}$ 的峰渐变小(见图 9)。

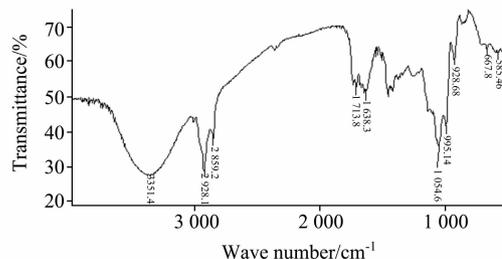


Fig. 7 FTIR fingerprint of astragalus membranaceus in Shanxi Hunyuan (3 years old)

#### 3.2.2 应县 2~5 年生的黄芪特征(因篇幅所限图略)

①2 年生的 1 723  $\text{cm}^{-1}$ 附近的峰远小于 1 636  $\text{cm}^{-1}$ 附近的峰, 930 与 996  $\text{cm}^{-1}$ 的峰较大。②3 年生的 1 723  $\text{cm}^{-1}$ 附近的峰远大于 1 630  $\text{cm}^{-1}$ 附近的峰,且两峰形状也发生变化。③4 年生的 1 723  $\text{cm}^{-1}$ 附近的峰又远小于 1 636  $\text{cm}^{-1}$ 附

近的峰,且 930 与 996  $\text{cm}^{-1}$  的峰明显变小, 996  $\text{cm}^{-1}$  峰几乎消失。④5 年生的 1 723  $\text{cm}^{-1}$  附近的峰有所增高,但仍小于 1 630  $\text{cm}^{-1}$  附近的峰, 930 与 996  $\text{cm}^{-1}$  的峰很小。

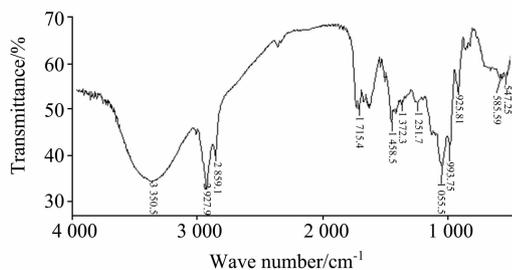


Fig. 8 FTIR fingerprint of astragalus membranaceus in Shanxi Hunyuan (4 years old)

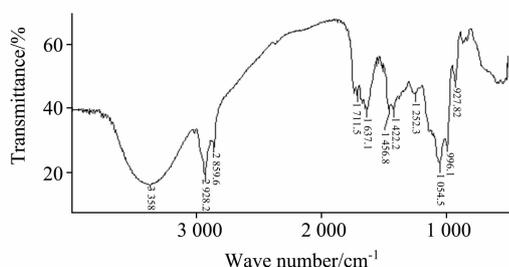


Fig. 9 FTIR fingerprint of astragalus membranaceus in Shanxi Hunyuan (5 years old)

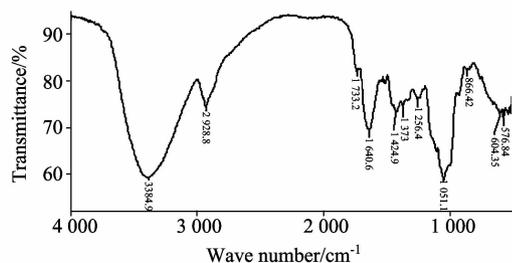


Fig. 10 FTIR fingerprint of astragalus membranaceus in Shanxi Anze (without extraction, 2 years old)

由以上分析可知,山西浑源、应县、安泽和内蒙产的黄芪都和黄芪对照品 IR 光谱图在整体上一致,甘肃产黄芪 IR 光谱在峰位上与对照品一致,仅是峰形略有差别,从整体上看都应属于蒙古黄芪。总体上看,生长年限的差异大于产地的差异。

### 3.3 讨论

#### 3.3.1 提取溶剂的选择

黄芪不像党参那样可以将样品粉末直接压片测定就有很好的指纹性,黄芪直接压片测定的红外光谱图相似度过高,区分性很差。为此本文比较了正己烷, 95%乙醇,无水乙醇和丙酮 4 种提取溶剂的效果。

黄芪未用有机溶剂提取者,IR 谱图上的峰数目少且峰形不锐,见图 10;用正己烷和丙酮提取者,IR 谱图上的 2 927 和 2 815  $\text{cm}^{-1}$  左右的峰较锐,其他峰也稍锐但峰的数目未增加;95%乙醇提取者,IR 谱图上的峰数目略有增加,但峰形不够锐;无水乙醇提取者,IR 谱图上的峰数目最多且峰形也较锐。故选择无水乙醇做提取溶剂。

#### 3.3.2 FTIR 光谱在中药分析中应用广泛

IR 是对整个化合物分子的鉴别,比单纯的功能团的化学定性鉴别专一性更强。中药材虽不是纯度在 98% 以上的化合物,但对于确定的中药材来说有确定的化学组成,其各组分 IR 峰的叠加,能从整体上忠实地反映各组分在质和量方面的相对变化,有活性的无活性的甚至是杂质,在 FTIR 光谱图上均能有所反映,特别是 1 250~400  $\text{cm}^{-1}$  范围内的指纹区,对于确定的物质来说它提供的信息是唯一的,指纹性极好。

## 4 结论

FTIR 光谱(中红外)分析具有快速省时、操作简便、分辨率高,信息量大,重复性好,准确度高的特点,尤其是它无任何污染,可以毫不夸张地说,FTIR 光谱分析技术是绿色环保型的分析技术,是药物分析的新发展方向,在中药分析中也必将得到更加广泛的应用。

## 参 考 文 献

- [1] Pharmacopoeia Committee of the Ministry of Public Health of the People's Republic of China(中华人民共和国卫生部药典委员会). Pharmacopoeia of the People's Republic of China, Vol. I (中华人民共和国药典,第 1 部). Beijing: Chemical Industry Press(北京:化学工业出版社), 2005. 212.
- [2] ZHANG Shu-qiu, ZHANG Hai-hong, LIU Jin-peng, et al(张淑秋,张海红,刘晋鹏,等). Chinese Journal of Modern Drug Application(中国现代药物应用), 2008, 2(17): 20.
- [3] ZHAO Hui-hui, LIU Yang-qing(赵慧辉,刘养清). China Journal of Chinese Materia Medica(中国中药杂志), 2003, 28(2): 174.
- [4] LIU Yang-qing, YUAN Rong, ZHAO Hui-hui(刘养清,苑戎,赵慧辉). Chinese Traditional and Herbal Drugs(中草药), 2002, 33(3): 264.
- [5] ZHAO Hui-hui, HOU Na, WANG Wei(赵慧辉,侯娜,王伟). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2009, 29(6): 1647.
- [6] ZHAO Hui-hui, LIU Yang-qing, WANG Run-sheng, et al(赵慧辉,刘养清,王润生,等). Chinese Journal of Biochemical Pharmaceutic(中国生化药物杂志), 2007, 28(2): 110.
- [7] LIU Yang-qing, ZHAO Hui-hui, HOU Na, et al(刘养清,赵慧辉,侯娜,等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2006, 34(U09): 161.

- [ 8 ] ZHAO Hui-hui, WANG Wei(赵慧辉, 王 伟). Acta Chimica Sinica(化学学报). 2009, 67(2): 167.
- [ 9 ] LIU Yang-qing, DU Ming, XU Bing-jiu(刘养清, 杜 鸣, 徐秉玖). Acta Pharmaceutica Sinica(药学学报), 2000, 35(7): 544.
- [10] Pharmacopoeia Committee of the Ministry of Public Health of the People's Republic of China(中华人民共和国卫生部药典委员会). Pharmacopoeia of the People's Republic of China, Vol. I (中华人民共和国药典, 第 1 部). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2005. 附录 28.

## Study on Chinese Herb Astragalus Membraneus by FTIR Fingerprint

LI Gui-lan<sup>1</sup>, ZHAO Hui-hui<sup>2\*</sup>, LIU Yang-qing<sup>1</sup>, ZHAO Ping<sup>3</sup>, PEI Xiao-li<sup>1</sup>, SUN Yu-jing<sup>1</sup>, TANG Xiang-yuan<sup>1</sup>

1. Shanxi College of Traditional Chinese Medicine, Taiyuan 030024, China

2. Beijing University of Chinese Medicine, Beijing 100029, China

3. Tianjin University of Traditional Chinese Medicine, Tianjin 300193, China

**Abstract** The aim of the study is to find new approach to identifying different growth years and different producing areas of astragalus membraneus simply and rapidly. The FTIR spectrometry, which is accurate, simple and efficient and has high resolution, was used to obtain the sample's FTIR spectrometry. After simple separation and extraction, the drying powder of the sample was detected. In 22 samples, there were 9 common peaks for identifying the authenticity of astragalus membraneus and 5 different peaks. According to the number, shape, and relative intensity of the peak, different growth years and different producing areas of astragalus membraneus can be distinguished. Conclusion: It is convenient and fast to identify different growth years and different producing areas of astragalus membraneus by FTIR fingerprint.

**Keywords** FTIR; Fingerprint; Astragalus membraneus; absorption peak

(Received Aug. 12, 2009; accepted Nov. 16, 2009)

\* Corresponding author