

土壤的 FTIR 指纹图谱及中药材栽培的地域选择研究

赵慧辉¹, 王伟¹, 陈建新¹, 侯娜², 赵平³, 邝兆进⁴, 刘养清^{4*}

1. 北京中医药大学, 北京 100029
2. 北京中医医院, 北京 100010
3. 天津中医药大学, 天津 300193
4. 山西中医学院, 山西太原 030024

摘要 为了更深入地研究土壤, 以利于中药材栽培的地域选择, 采用简便、快捷、分辨率高的 FTIR 技术, 对 53 份土壤样品进行比较研究, 结果表明, 土壤样品在 3 621, 3 425, 1 642, 1 435, 1 029, 878, 760 和 690 cm^{-1} 有共有峰; 但其相对强度有别, 此外还有 1 796, 2 982 和 2 874 cm^{-1} 的峰也有所不同, 借此可以客观地区分不同地域的土壤。试验同时说明甘肃天水、定西等地的土壤状况与山西土壤相近。土壤的 FTIR 指纹图谱可以为中药材的移栽提供极有价值的信息, 同时也可以很好地用于土壤的研究。

关键词 土壤; 傅里叶变换红外光谱; 指纹图谱; 中药材移栽

中图分类号: Q657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2010)07-1768-06

引言

土壤是固态地球表面具有生命活动, 处于生物与环境间进行物质循环和能量交换的疏松表层。由于土壤是疏松的有机和无机复合体, 成分多样, 且处于相互消长、快速多变之中, 故更为复杂。

中药材是一个极复杂的混合物体系, 它们的鉴别和质量控制, 有效成分的确定和定量分析, 一直是中医药领域内的一个难题。中药材的质量与其生长的环境尤其是土壤密切相关。红外指纹图谱专属性强, 重现性好, 操作方便, 能够提供极其丰富的分子结构信息, 近年来, 已经成为中药研究中不可缺少的工具, 利用傅里叶变换红外光谱法 (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR), 对中药材进行鉴别的研究已有不少, 但利用 FTIR 研究土壤目前国内外未见报道。本文在多年利用 FTIR 研究中药材的基础上^[1-6], 成功地利用 FTIR 研究了山西和全国各地的 53 个土壤样品, 分析了山西和全国的这些土壤样品的光谱特征, 并进行了比较, 发现甘肃土壤与山西土壤有非常相似的光谱特征, 从而证实了山西潞党参移栽甘肃能够成功的物质基础, 同时也为中药材的异地移栽提供了土壤方面新的研究思路与手段。

1 材料与方法

1.1 仪器

MB-104 型 FTIR 傅里叶变换红外光谱仪, 加拿大 ABB 集团 Bomem 公司生产。

1.2 样品来源及方法

1.2.1 样品来源

土壤样品采自山西及全国各地, 共 53 个样品, 均为表层土壤, 种植过农作物, 因篇幅有限, 现选其中的一部分, 如: (1)山西太原土壤; (2)山西长治土壤; (3)山西晋城土壤; (4)山西平陆土壤; (5)山西霍州土壤; (6)山西大同土壤; (7)山西五台土壤; (8)山西运城土壤; (9)甘肃陇西土壤; (10)甘肃定西土壤; (11)甘肃天水土壤; (12)海南海口土壤; (13)广东珠海土壤; (14)广西玉林土壤; (15)江西宜春土壤; (16)湖南省郴州土壤; (17)湖北省襄樊土壤; (18)广西桂林土壤; (19)河北辛集土壤; (20)山东济南土壤; (21)内蒙古土壤; (22)四川汉源土壤; (23)天津武清区土壤; (24)云南怒江州土壤; (25)东北吉林土壤; (26)广东汕头土壤。

1.2.2 方法

将以上各土壤样品自然风干后分别随机取样, 用玛瑙研钵, 在红外灯下研细, 取约 2 mg 加 200 mg KBr 一同研细压

收稿日期: 2009-10-06, 修订日期: 2010-01-08

基金项目: 山西省卫生厅科技攻关项目(200652)和国家科技重大专项(2009ZX09502-018)资助

作者简介: 赵慧辉, 1977 年生, 北京中医药大学助理研究员 e-mail: hh686@126.com

* 通讯联系人 e-mail: soh2004@163.com

片,于傅立叶变换红外光谱仪上作红外光谱图。得图1~图26(所有图中 T 为 Transmittancy)(各样品重复做三次)。

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 cm^{-1} 。波长精度可用 $3\ 027, 2\ 851, 1\ 601, 1\ 028$ 和 907 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^[7]。

2 结果与讨论

2.1 山西土壤的特征

2.1.1 山西土壤共同的 FTIR 特征

由图 1~图 8 可知,尽管土壤是极其复杂的混合物,但是由于它们有基本相同而确定的化学组成,因而有极相似而又确定的红外光谱吸收峰。山西土壤红外光谱的共同特征是:(1)有 $3\ 621\text{ cm}^{-1}$ 的氨基峰;(2)有 $3\ 425\text{ cm}^{-1}$ 的羟基峰;(3)有 $1\ 642\text{ cm}^{-1}$ 的双键峰;(4)有 $1\ 435\text{ cm}^{-1}$ 的烷基峰;(5)有 $1\ 029\text{ cm}^{-1}$ 的 C—O 单键峰;(6)有 878 cm^{-1} 的弯折振动峰(2号样品无此峰);(7)有 760 cm^{-1} 的弯折振动峰;(8)有 690 cm^{-1} 的弯折振动峰。

2.1.2 山西土壤的差异峰

由图 1~图 8 可见,山西土壤样品除上述 8 个特征峰外,还有一些差异峰和一些相对强度变化较大的峰,可借此区别山西的不同土壤。这些区别主要表现在:(1)山西长治土壤无 878 cm^{-1} 的吸收峰;(2)山西晋城土壤多了 $2\ 982\text{ cm}^{-1}$ (甲基), $2\ 874\text{ cm}^{-1}$ (亚甲基), $2\ 515\text{ cm}^{-1}$ (炔基)和 $1\ 797\text{ cm}^{-1}$ (羰基)的 4 个小吸收峰;(3)山西运城土壤的 $1\ 435\text{ cm}^{-1}$ 峰和山西其他土壤相比,强度很大,几乎和图中强度最大的 $1\ 029\text{ cm}^{-1}$ 峰等高; 878 cm^{-1} 的峰较高且很锐;另外 $1\ 642\text{ cm}^{-1}$ 峰很小。(4)山西大同土壤 878 cm^{-1} 的峰也较锐且 $1\ 796\text{ cm}^{-1}$ 明显有峰;(5)山西五台土壤在 $2\ 982$ 和 $2\ 874\text{ cm}^{-1}$ 附近明显有峰。(6)山西平陆土壤和山西霍州土壤都有 $1\ 795$ 和 $1\ 630\text{ cm}^{-1}$ 的小峰,但山西平陆土壤 876 cm^{-1} 的峰较大,而霍州土壤此峰很小。(7)山西太原土壤 $1\ 435\text{ cm}^{-1}$ 峰的高度是 $1\ 029\text{ cm}^{-1}$ 峰的 $1/3$ 。区别于其他土壤。

2.1.3 关于山西土壤的结论

由以上的分析可知:除山西运城有运城盐湖,土壤的一些吸收峰相对强度较大外,其余土壤的 FTIR 光谱大体一致,说明土壤有大体一致的化学组成;同时各地土壤也有一些自己的指纹特点,这些指纹特点在光谱分析中具有鉴别意义。

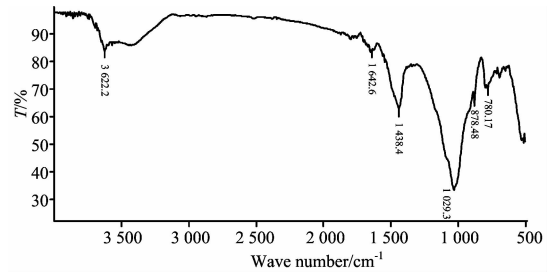


Fig. 1 Soil FTIR in Taiyuan of Shanxi province

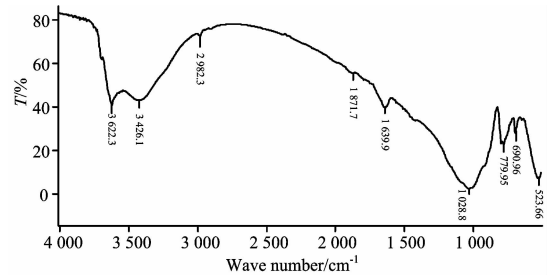


Fig. 2 Soil FTIR in Changzhi of Shanxi province

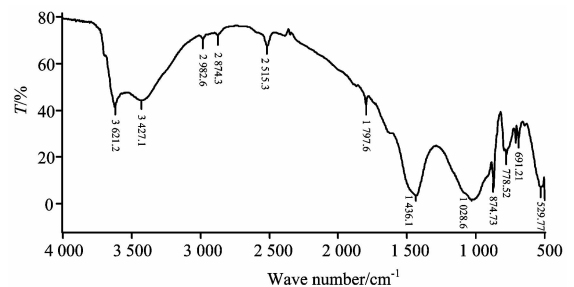


Fig. 3 Soil FTIR in Jincheng of Shanxi province

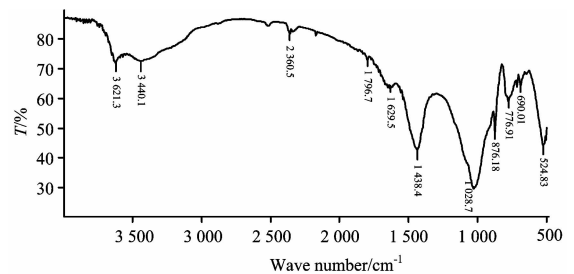


Fig. 4 Soil FTIR in Pinglu of Shanxi province

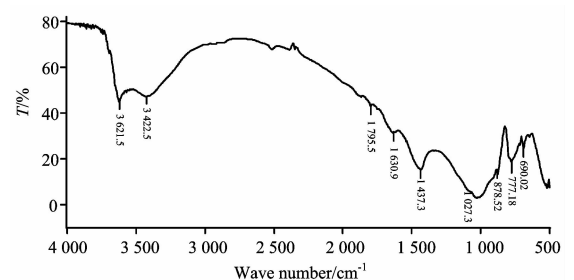


Fig. 5 Soil FTIR in Huozhou of Shanxi province

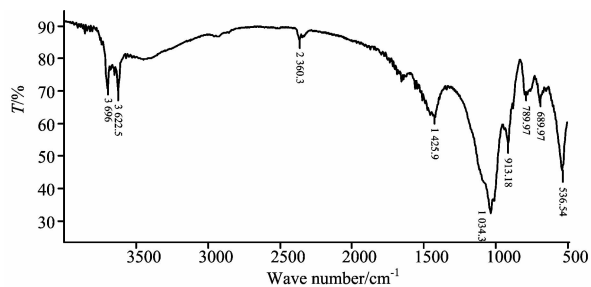


Fig. 13 Soil FTIR in Zhuhai of Guangdong province

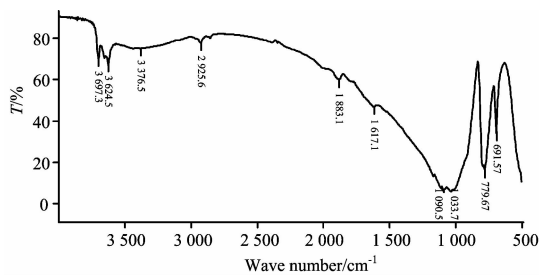


Fig. 18 Soil FTIR in Guilin of Guangxi province

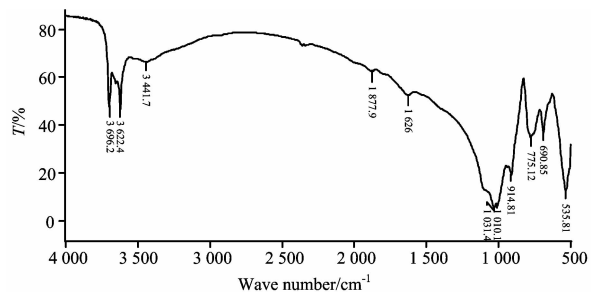


Fig. 14 Soil FTIR in Yulin of Guangxi province

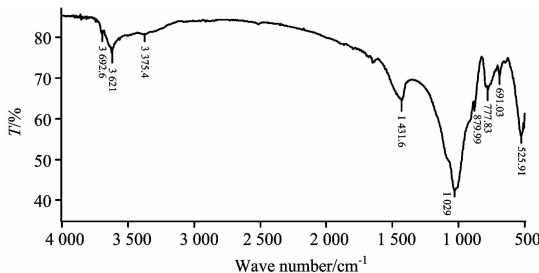


Fig. 19 Soil FTIR in Xinji of Hebei province

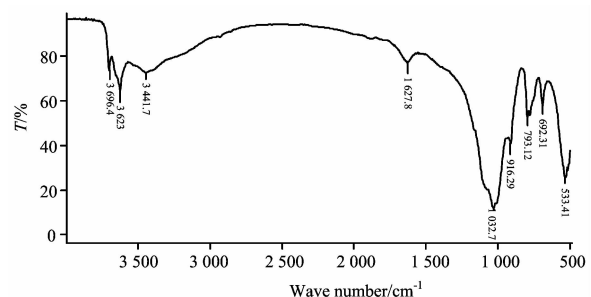


Fig. 15 Soil FTIR in Yichun of Jiangxi province

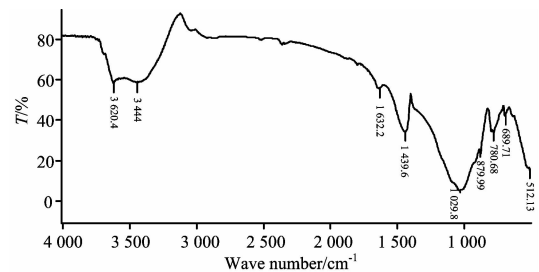


Fig. 20 Soil FTIR in Jinan of Shandong province

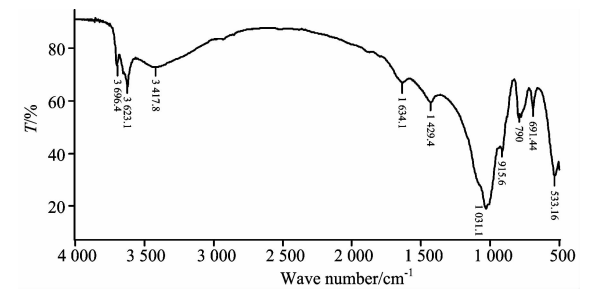


Fig. 16 Soil FTIR in Chenzhou of Hunan province

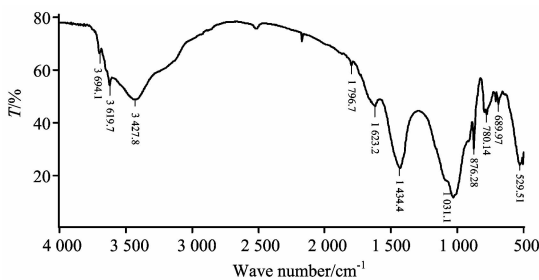


Fig. 21 Soil FTIR in Inner Mongolia

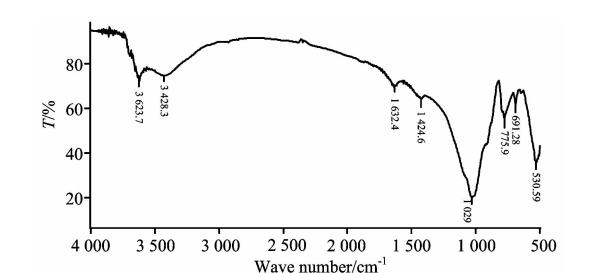


Fig. 17 Soil FTIR in Xiangfan of Hubei province

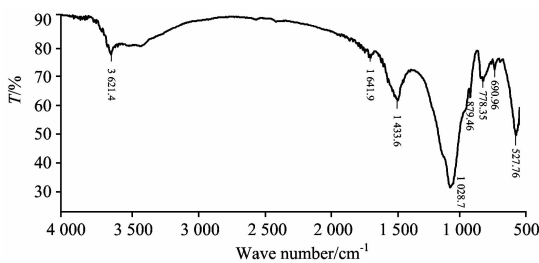


Fig. 22 Soil FTIR in Hanyuan of Sichuan province

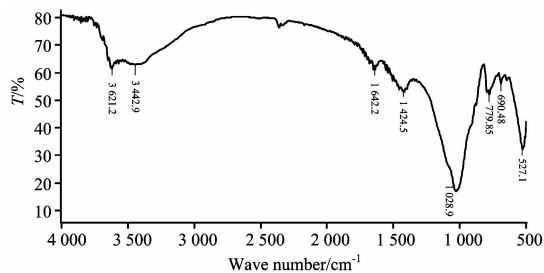


Fig. 23 Soil FTIR in Wuqing of Tianjin

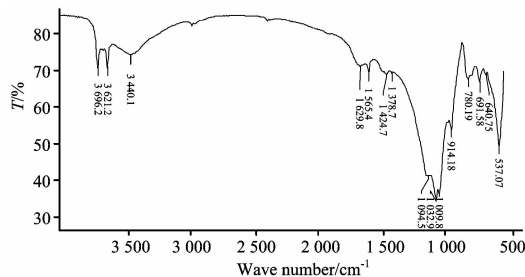


Fig. 26 Soil FTIR in Shantou of Guangdong province

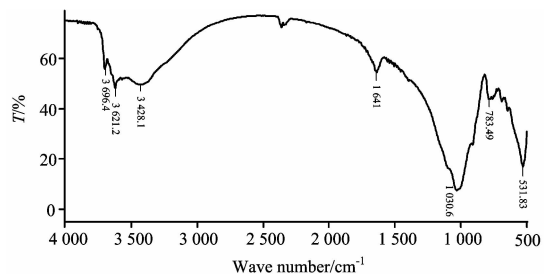


Fig. 24 Soil FTIR in Nujiang of Yunnan province

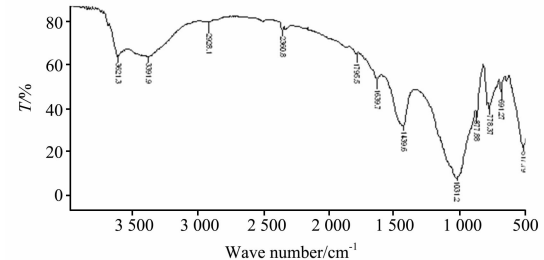


Fig. 25 Soil FTIR in Jilin province

纹图谱极为相似,表明这两个地区的土壤化学组成极为相近。从地理位置上看,这两个省基本上在地球的另一纬度上,地理环境、气候和土壤情况很是相近。甘肃种植的党参大多从山西引种移栽,生长情况良好。由此说明:在气候条件相差不大的情况下,土壤成分相近就是中药材移栽成功的关键。

土壤中腐殖酸的多少与 1796 cm^{-1} (羰基)、 2982 cm^{-1} (甲基)和 2874 cm^{-1} (亚甲基)的峰有关,由一般土壤与东北松针土、同一地域的种植土与胶泥土(文中未列出)对比可知,这三处峰较大的腐殖酸的含量也较大。

3 结 论

利用 FTIR 光谱法,不经分离提取直接上机绘制 IR 光谱图的方法不仅适用于中药材、中药制剂,也适用于土壤这样的混合物。

利用 FTIR 指纹图谱,可以方便、快捷、客观地得到土壤的光谱信息,为中药材栽培的地域选择、引种移栽等生产过程提供必要的土壤成分方面的信息,以便使中药材的质量从源头上得到保证,同时本文所述的方法也为土壤其他方面的研究提供了一种样品用量少,不经分离提取、简便、快捷、无污染的新思路、新手段。

参 考 文 献

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] ZHAO Hui-hui, WANG Wei(赵慧辉, 王伟). Acta Chimica Sinica(化学学报), 2009, 67(2): 167.
- [5] 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 Pharmaceutics(中国生化药物杂志), 2007, 28(2): 110.
- [6] 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: 161.
- [7] 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编). Pharmacopoeia of the Ministry of Public Health of the People's Republic of China, I(中华人民共和国卫生部药典, 第1部). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2005. 28.

Edaphic FTIR Finger Print and the Area Choice of Chinese Herb Culture

ZHAO Hui-hui¹, WANG Wei¹, CHEN Jian-xin¹, HOU Na², ZHAO Ping³, KUANG Zhao-jin⁴, LIU Yang-qing^{4*}

1. Beijing University of Chinese Medicine, Beijing 100029, China
2. Beijing Hospital of Traditional Chinese Medicine, Beijing 100010, China
3. Tianjin University of Chinese Medicine, Tianjin 300193, China
4. Shanxi College of Traditional Chinese Medicine, Taiyuan 030024, China

Abstract In order to search for the difference of the soil of Chinese herb growth, and provide useful information for the area choice of Chinese herb culture, 53 soil samples were detected by FTIR. The results showed that all the samples have 8 peaks at 3 621, 3 425, 1 642, 1 435, 1 029, 878, 760 and 690 cm^{-1} , respectively, but the relative intensity is different. In addition, the peaks at 1 796, 2 982 and 2 874 cm^{-1} show difference too. This can be used to distinguish soil in different area. The study also showed that soil in Tianshui and Dingxi of Gansu province are similar to that in Shanxi province. Conclusions: FTIR finger print of soil can provide useful information for the area choice of Chinese herb culture and transplantation and can be used in the study of soil.

Keywords Soil; FTIR; Finger print; Chinese herb transplantation

(Received Oct. 6, 2009; accepted Jan. 8, 2010)

* Corresponding author