

基于红外光谱特点的南五味子鉴别

郑立颖^{1,2}, 许正强³, 郝玉兰¹, 王娜¹

(1. 甘肃农业大学农学院, 甘肃 兰州 730070; 2. 植物生产类国家实验教学示范中心, 甘肃 兰州 730070; 3. 兰州植物园, 甘肃 兰州 730070)

摘要: 为建立南五味子快速鉴别方法, 用粉末直接压片法测定南五味子、五味子对照药材、市售药材及2种自采样品粉末的红外光谱, 利用软件绘制红外光谱并进行分析比较, 计算400~4 000 cm⁻¹范围内不同区域的红外光谱的相似性、观察吸收峰数量及峰形。结果表明, 南五味子固体粉末在500~900 cm⁻¹处的红外光谱相似性和1 000~1 700 cm⁻¹处的峰形、峰高比、峰数量可作为其鉴别依据。

关键词: 南五味子; 药材粉末; 红外光谱; 鉴别; 分析

中图分类号: S567.9

文献标志码: A

文章编号: 1001-1463(2022)03-0055-05

[doi:10.3969/j.issn.1001-1463.2022.03.012](https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-1463.2022.03.012)

Identification of *Fructus schisandrae sphenantherae* Based on Infrared Spectroscopy

ZHENG Liying^{1,2}, XU Zhengqiang³, HAO Yulan¹, WANG Na¹

(1. College of Agronomy, Gansu Agricultural University, Lanzhou Gansu 730070, China; 2. National Center Experimental-Based Learning in Plant, Lanzhou Gansu 730070, China; 3. Lanzhou Botanic Garden, Lanzhou Gansu 730070, China)

Abstract: The rapid identification method of *Fructus schisandra sphenantherae* was explored by infrared spectroscopy. Select the reference material of *Schisandrae sphenantherae*, *Schisandrae chinensis*, *Fructus schisandrae sphenantherae* bought from the market and 2 kinds of sample gathered from Liangdang county as experimental materials. The infrared spectrometry of these samples were tested and recorded by tableting method, and the infrared spectra of each sample were drawn by software. The similarity of infrared spectra in different regions within the range of 400~4 000 cm⁻¹ and the number and shape of absorption peaks were calculated. The results indicated that the infrared spectral similarity of *Fructus schisandrae sphenantherae* powders at 500~900 cm⁻¹ and the peak shape, peak height ratio and numbers of solid powder at 1 000~1 700 cm⁻¹ could be used as the identification basis.

Key words: *Fructus schisandrae sphenantherae*; Medicinal powder; Infrared spectrum; Identification; Analysis

南五味子为木兰科植物华中五味子的干燥成熟果实^[1]。南五味子性温, 味酸、甘, 归肺、心、肾经, 主要含有挥发油、木脂素类化合物及有机酸等^[2-3]。市场上曾发现南五味子中有掺杂五味子及其他种属五味子的现象, 研究者先后利用显微、薄层色谱、扫描电镜、高效液相等技术对五味子和南五味子进行鉴别, 近年红外光谱技术以其独有的优势为中药材鉴别提供新的方向。红外光谱分析技术是日趋成熟的一种绿色分析技术, 具有快速、无损、操作简便等优点。近年来, 红

外光谱法在中药鉴别研究中有许多应用, 针对同种药材, 利用近红外光谱同样可以实现精细的区分^[4]。胡伊力格等^[5]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。在地黄、枳实、薄荷、前胡、当归、南五味子、北五味子等都有相关研究报道^[6-11]。

为建立南五味子快速鉴别方法, 参考刘芳等^[12]在中药粉末饮片评价体系中重点引入红外光谱技术, 确保中药粉末饮片的质量的建议, 我们

收稿日期: 2021-12-06

基金项目: 2020年度甘肃省高等学校创新基金项目(2020B-134)。

作者简介: 郑立颖(1970—), 女, 山西万荣人, 高级工程师, 研究方向为中药提取分离及质量标准研究。Email: zhengly@gsau.edu.cn。

采用红外光谱技术,分别以五味子、南五味子对照药材的固体粉末进行红外光谱测定和分析,并对市场购买的南五味子、五味子及采集的样品进行红外光谱对比和鉴别。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 实验仪器 主要有 NEXUS 670 红外光谱仪(美国 Nicolet 公司)、WK-1000 小型高速粉碎机(山东精诚医药装备制造有限公司)、101-1AB 型电热鼓风干燥箱(天津市泰斯特仪器有限公司)。

1.1.2 供试材料 市售药材五味子(产地:辽宁,批号:191111,生产企业:安徽广和中药股份有限公司)、南五味子(产地:甘肃,批号:180803,生产企业:兰州旭康药业有限公司)。自采样品:2种样品(鲜品外观分别呈红色、紫色,2020年9月15日自采自甘肃省两当县)经兰州植物园许正强高级工程师鉴定,外观呈红色的样品为木兰科植物华中五味子的成熟果实。对照药材南五味子(批号:110764-201312)、五味子(批号:120922-201309)均购自中国食品药品检定研究院。

1.2 方法

1.2.1 固体粉末制备 分别取南五味子和五味子对照药材、五味子和南五味子市售药材以及2种经干燥处理的自采样品,研磨,过6号筛,备用。

1.2.2 红外光谱测定 分别取样品粉末5mg与KBr粉末250mg进行混合,研磨均匀后直接压片,放入Nicolet NEXUS670红外光谱仪中进行检测与鉴别。扫描条件:光谱测量范围400~4000 cm^{-1} ,光谱分辨率为2 cm^{-1} 。

1.2.3 红外光谱数据处理 记录各样品红外数据,利用Origin软件和Excel进行图谱绘制,用Excel中的Correl函数进行红外光谱相似性计算。

2 结果与分析

2.1 南五味子和五味子对照药材粉末红外光谱

由图1可知,五味子和南五味子对照药材粉末的光谱轮廓在1800~3000 cm^{-1} 区域相似,但在500~900 cm^{-1} 、1000~1350 cm^{-1} 两个区域差异明显,吸收峰数量、峰形及相对强度均不同,因此主要依据400~1800 cm^{-1} 区域红外光谱的峰数、峰位、峰形和峰的强度以及指纹区特点等进行判断。

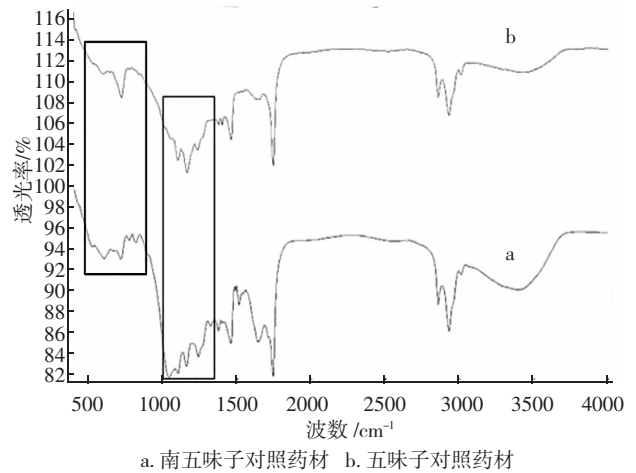


图1 南五味子和五味子对照药材粉末的红外光谱

在500~900 cm^{-1} 处南北五味子相似度仅为0.4631。南五味子在606 cm^{-1} 、720 cm^{-1} 附近出现2个较小的峰,峰强度接近1:1;五味子在720 cm^{-1} 附近出现的峰强度远大于606 cm^{-1} ,可作为南北五味子的特征鉴别之一。在1000~1700 cm^{-1} 区域,南北五味子相似度为0.7966,但二者的吸收峰数量、峰形差异明显。五味子在1000~1300 cm^{-1} 处的峰形对称,呈倒“山”形;南五味子的吸收峰数量多于五味子,在1000~1300 cm^{-1} 处的峰呈单边递减“阶梯”形。这一结果与田进国等^[13]对南、北五味子提取物红外光谱的研究一致,表明南五味子、五味子的红外光谱特征稳定可靠。

2.2 南五味子对照药材和市售药材粉末红外光谱

南五味子对照药材粉末与市售南五味子粉末、五味子粉末的红外光谱,具体图谱及数据见图2。

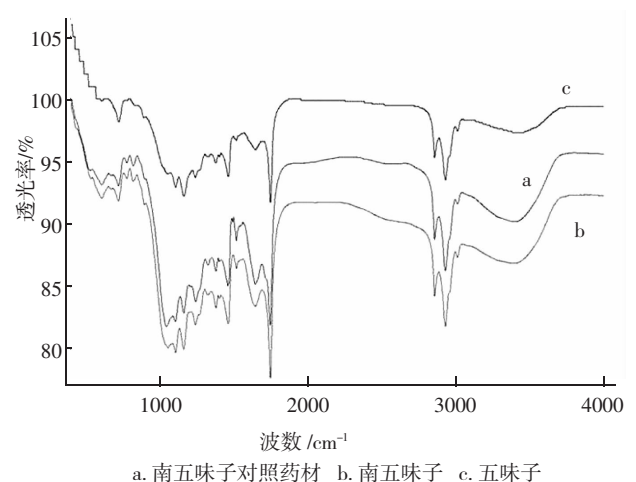


图2 3种固体粉末的红外光谱

从图2可以看出,在500 cm⁻¹、1 500~2 000 cm⁻¹、3 000 cm⁻¹出现多个有共同特点的吸收峰,但吸收峰的强度(透光率)有差异。在500~900 cm⁻¹处南五味子对照药材与南五味子的红外光谱相似度为0.866 5,与五味子的相似度仅为0.236 2。南五味子对照药材、南五味子在600 cm⁻¹、700 cm⁻¹附近均出现两个较小的峰,峰强度接近1:1,五味子在700 cm⁻¹附近出现的峰强度远大于600 cm⁻¹,进一步佐证此特征可作为南五味子和五味子的特征鉴别。在1 000~1 700 cm⁻¹区域,吸收峰数量、峰形与2.1项下南五味子和五味子对照药材结论一致。

统计上述3种固体粉末在500~900、1 000~2 000、2 500~3 500 cm⁻¹不同区域内吸收强度大的峰,具体数据见表1。

由表1可知,在1 000~2 000 cm⁻¹区间,3种粉末可见多个峰,其中强度较大的峰有6个:1 160±2、1 240±2、1 460±2、1 515±2、1 640±2、1 745±2 cm⁻¹。以1 745 cm⁻¹处峰透光率为基准计算其余各峰与其透光率的差值,结果3种粉末在1 460 cm⁻¹处的差值与1 515 cm⁻¹处差值之比为1:2,但1 460 cm⁻¹和1 640 cm⁻¹处吸收峰的透光率差值比不同,南五味子接近1:1,五味子为1:2,故认为1 460 cm⁻¹和1 640 cm⁻¹处吸收峰透光率差

表1 3种固体粉末不同区域的红外光谱吸收峰

南五味子对照药材		南五味子		五味子	
峰位置 /cm ⁻¹	透光率 /%	峰位置 /cm ⁻¹	透光率 /%	峰位置 /cm ⁻¹	透光率 /%
607.1	93.13	606.8	92.05	605.6	99.84
719.8	93.07	718.6	91.84	721.1	98.17
1 160.3	82.87	1 160.3	79.93	1 161.6	92.17
1 240.5	83.78	1 238.6	81.92	1 238.4	93.74
1 458.3	85.03	1 460.8	82.02	1 460.9	93.83
1 515.1	88.66	1 515.6	86.42	1 515.3	96.70
1 639.7	85.15	1 643.0	83.41	1 646.0	95.94
1 743.6	81.86	1 745.1	77.65	1 745.4	91.66
2 854.6	88.75	2 854.7	84.18	2 854.8	95.32
2 926.5	86.23	2 926.3	81.75	2 926.6	93.48
3 008.5	91.60	3 008.8	87.31	3 008.5	97.44
3 400.2	90.17	3 379.2	86.84	3 415.0	97.29

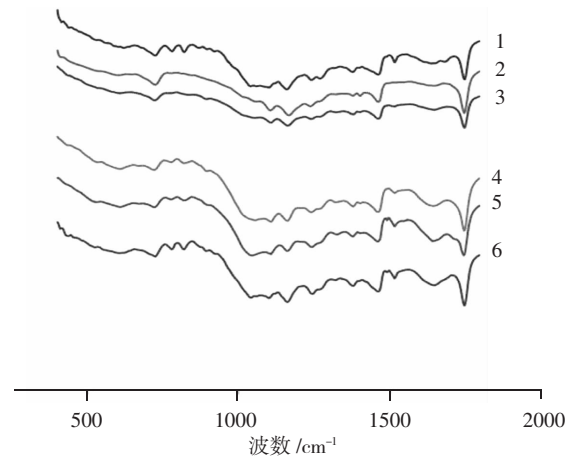
表2 不同样品间的红外光谱相关性比较

波数范围 /cm ⁻¹	南五味子对照药材与红色样品	南五味子对照药材与紫色样品	五味子对照药材与红色样品	五味子对照药材与紫色样品	南五味子与红色样品	南五味子与紫色样品	红色样品与紫色样品
500~900	0.939 2	0.281 8	0.554 7	0.822 6	0.826 4	0.552 3	0.484 2
1 000~1 700	0.957 8	0.923 5	0.876 2	0.932 6	0.975 2	0.949 0	0.960 7

值比也可用于鉴别南五味子。

2.3 6个样品的红外光谱比较

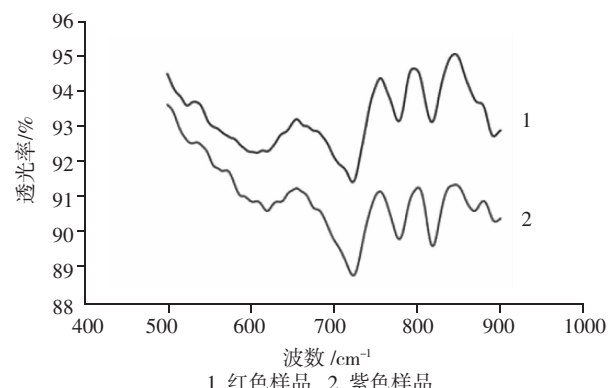
选取6个样品的400~1 800 cm⁻¹红外光谱,如图3所示。根据2.1、2.2的分析结果,重点聚焦在500~900、1 000~1 700 cm⁻¹两个区域,比较对照药材和各样品间的红外光谱相关性,相似度计算结果见表2。



1 自采紫色样品, 2 五味子对照药材, 3 五味子, 4 南五味子, 5 南五味子对照药材, 6 自采红色样品

图3 6个样品固体粉末的红外光谱指纹区图像

根据表2结果判断,红色样品与南五味子对照药材红外光谱相似度大于0.930 0,紫色样品与五味子对照药材红外光谱相似度大于0.820 0。根据相似度计算结果,500~900 cm⁻¹区域相似度差别明显,更具鉴别价值。红色样品和紫色样品在500~900 cm⁻¹区域相似度小于0.500 0(图4)。



1. 红色样品 2. 紫色样品

图4 2种自采样品固体粉末的局部红外光谱

2.4 粉末红外光谱的二阶导数图谱

将南五味子对照药材和南五味子药材的红外光谱分别用 Origin 软件进行求导分析, 获得二阶导数谱(图5)。

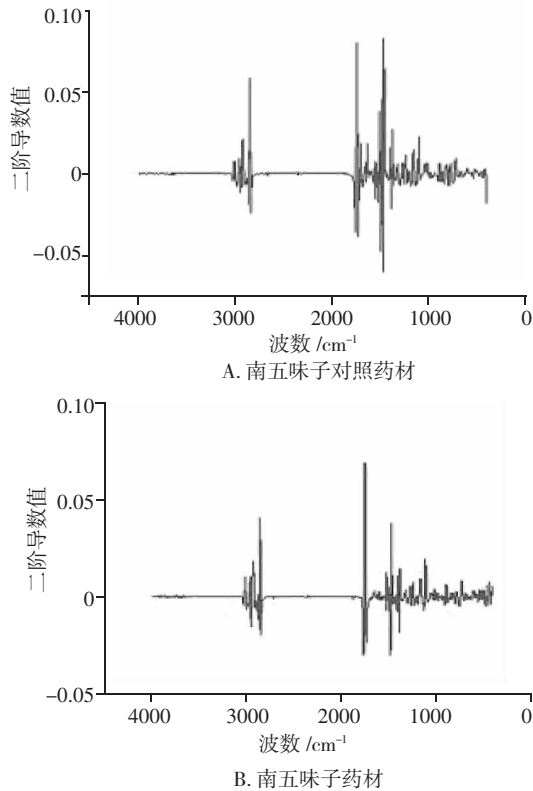


图5 南五味子的二阶导数光谱

二阶导数图谱相对于红外光谱, 是将红外光谱的差异进一步放大, 因此二阶导数图谱更直观。图5显示, 两者在 $1\ 500$ 、 $1\ 800\ \text{cm}^{-1}$ 处的相对强度有一定差异, 提示二阶导数图谱中不同区域峰的强度及各峰间的相对强度都有可能作为南五味子产地鉴别用。

3 结论与讨论

红外光谱中, 在 $1\ 000 \sim 1\ 300\ \text{cm}^{-1}$ 处南五味子的吸收峰数量较多, 呈单边递减“阶梯”形。如果待检药材在 $1\ 000 \sim 1\ 300\ \text{cm}^{-1}$ 出现的峰形对称、呈倒“山”形, 可判定其不是正品南五味子。南五味子固体粉末在 $3\ 350 \sim 3\ 450\ \text{cm}^{-1}$ 均出现1个明显的大宽峰, 与孙煌等^[14]对6个不同产地南五味子粉末的红外光谱研究, 发现在 $3\ 424\ \text{cm}^{-1}$ 处均有1个羟基大钝峰的结果一致。南五味子在 $500 \sim 900\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 000 \sim 1\ 700\ \text{cm}^{-1}$ 两个区域差异明显, 前者的相似度、后者的峰形都可作为鉴别依据。这一结果与黄得栋等^[15]认为用近红外光谱法对不

同产地的南五味子分类鉴别有应用价值的论断一致。2种采集样品不仅外观颜色有差异, 红外光谱也有 $1\ 600 \sim 1\ 700\ \text{cm}^{-1}$ 区域存在差异, 认为市场上南五味子药材木脂素含量差异大, 除了产地因素外, 也可能与采收或加工过程中少量药材的基源混杂有关, 希望引起同行关注。

目前有较多文献利用红外光谱技术, 建立模型对中药产地进行鉴别, 但在检测仪器配置较低的场景, 实用性受到限制。本次对红外光谱数据的相似性和峰高比采用 Excel 进行处理, 简单易操作。红外光谱技术具有样品制备简单和检测耗时短的优势, 在南五味子药材快速鉴别和质量控制方面值得推广使用。

志谢: 感谢盛彤笙基金支持。感谢兰州大学分析测试中心彭老师给予的帮助。

参考文献:

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2020.
- [2] 张明晓, 黄国英, 白羽琦, 等. 南、北五味子的化学成分及其保肝作用的研究进展[J]. 中国中药杂志, 2021, 46(5): 1017-1025.
- [3] 王宇晖, 蔡子平. 不同产地南五味子中木脂素和总多糖的比较[J]. 甘肃农业科技, 2018(1): 30-33.
- [4] 楼柯浪, 梁卫青, 张宏建, 等. 近红外光谱法快速鉴别不同产地的前胡药材[J]. 中国现代应用药学, 2020, 37(8): 958-961.
- [5] 胡伊力格, 王朝鲁, 孙素琴, 等. 不同产地枳实原药材及提取物的红外光谱鉴别[J]. 中国实验方剂学杂志, 2013, 19(16): 127-131.
- [6] 樊克峰, 汤法银, 赵建平, 等. 红外光谱技术对生地黄整体评价[J]. 中国兽药杂志, 2017, 51(3): 55-60.
- [7] 常艳艳, 胡萍, 余少文. 中药红外光谱的分析与鉴定[J]. 中国处方药, 2014, 12(11): 143-144.
- [8] 白钢, 丁国钰, 侯媛媛, 等. 引进近红外技术用于中药材品质的快速评价[J]. 中国中药杂志, 2016, 41(19): 3501-3505.
- [9] 侯嘉, 郭鸿儒, 杜骏, 等. 新品种当归的质量研究[J]. 中药材, 2020, 43(3): 564-568.
- [10] 吴江, 刘明地. 基于红外光谱系统聚类分析的斑花黄莲产地鉴别[J]. 沈阳药科大学学报, 2020, 37(5): 433-437.

基于图像数字处理技术的元帅系苹果叶片营养水平诊断研究

杨焕昱, 李帼英, 马建芳, 王 花, 杨江生, 杨俊霞

(天水市果树研究所, 甘肃 天水 741002)

摘要: 利用图像数字化处理技术, 建立元帅系苹果叶片氮磷钾营养元素估算模型。选择不同营养水平的元帅系苹果叶样, 通过计算机提取采集叶样的图像特征红 R、绿 G、蓝 B 各参数值及其相对的系数 r、g、b 和简单算术组合。分析 RGB、rgb 和简单算术组合分量值与叶片氮、磷、钾之间的相关特征。结果表明, 叶片颜色特征分量 G/B 与氮元素含量呈极显著相关性, g 分量与磷元素含量呈显著相关性, G/R 分量与钾元素含量呈极显著相关性。选择叶片颜色特征分量跟元帅系苹果叶片氮、磷、钾元素的最高显著相关特征参数, 建立的元帅系苹果叶片氮、磷、钾营养水平估算模型为 $y=-6.780x+8.913$ 、 $y=-1.813x+1.158$ 、 $y=-25.196x+22.872$, 其中 x 分别为叶片颜色特征 G/B、g、G/R 的分量值。氮、磷、钾预测值与实测值相关系数分别达到极显著(0.721)、显著(0.522)、极显著(0.644)水平, 能较为可靠的反映元帅系苹果叶片的营养水平。

关键词: 元帅系苹果; 叶片; 图像处理; 营养水平

中图分类号: S661.1

文献标志码: A

文章编号: 1001-1463(2022)03-0059-05

doi:10.3969/j.issn.1001-1463.2022.03.013

Diagnose Leaf Nutrition Level of Red Delicious Apple with Image Digital Processing Technology

YANG Huanyu, LI Guoying, MA Jianfang, WANG Hua, YANG Jiangsheng, YANG Junxia

(Tianshui Fruit Tree Research Institute, Tianshui Gansu 741002, China)

Abstract: The estimation model of nitrogen, phosphorus and potassium nutrients in Red delicious apple leaves was established by image digital processing technology. The leaf samples of Red delicious apple with different nutritional levels were collected, and the parameter values of red R, green G and blue B, their corresponding coefficients r, g, b and simple arithmetic combination were analyzed by computer. The correlation characteristics between RGB, rgb and simple arithmetic combination component values and leaf nitrogen, phosphorus and potassium were calculated. The results showed an extremely significant correlation between leaf color characteristic component value G/B and leaf nitrogen content, G/R component value and leaf potassium content, and g component value was significantly correlated with phosphorus content. The most significant correlation characteristic parameters between leaf color characteristic components and leaf nitrogen, phosphorus and potassium elements in Red delicious apple leaves were selected. The estimation models of nitrogen, phosphorus and potassium nutrient levels in Red delicious apple leaves were established as $y=-6.780x+8.913$, $y=-1.813x+1.158$, $y=-25.196x+22.872$, in which x was the component

收稿日期: 2021-12-02

基金项目: 天水市科技支撑项目“天水花牛苹果叶片营养分析应用研究”(2020-NCK-7871)。

作者简介: 杨焕昱(1968—), 男, 甘肃甘谷人, 主要从事果树栽培技术研究、示范推广及科研管理工作。联系电话: (0)13830827568。

执笔人: 李帼英。

[11] 张汝波, 李蓉涛, 王亚明. 五味子与南五味子的鉴别[J]. 云南中医中药杂志, 2007, 28(9): 24-25.

[12] 刘 芳, 傅超美, 李小红, 等. 中药粉末饮片的研究与应用进展分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2016, 22(2): 222-225.

[13] 田进国, 姜红祥, 任 健, 等. 南、北五味子的红外光谱鉴别[J]. 中药材, 1995, 18(6): 284-285.

[14] 孙 煌, 许沛虎, 徐海星, 等. 不同产地南五味子红外指纹图谱鉴别[J]. 中国医院药学杂志, 2012, 32(15): 1204-1205.

[15] 黄得栋, 何微微, 马晓辉, 等. 近红外光谱法鉴别不同产地的南五味子[J]. 中兽医医药杂志, 2018, 37(2): 47-50.