

地黄药材的红外指纹图谱及多元统计分析

张维方^{1,2}, 樊克锋³, 雷敬卫^{1,2*}, 纪亮^{1,2}

1. 河南中医药大学药学院, 河南 郑州 450046
2. 河南省中药质量控制与评价工程技术研究中心, 河南 郑州 450046
3. 河南牧业经济学院动物医药学院, 河南 郑州 450046

摘要 中药产地是影响药材质量的重要因素,不同产地生长环境对中药的生长及代谢产物的累积具有直接影响,中药材素有道地产区分为非道地产区,在我国具有悠久历史,由于其产地的变迁以及现代主产地的增加,导致当今药材主产地与历史记录略有出入。傅里叶变换红外光谱技术具有快速无损的优点,红外光谱可完整地将不同产地地黄的信息表达,结合化学计量学将红外光谱所体现的信息数字化。该工作运用傅里叶变换红外光谱仪采集不同产地地黄红外光谱,对原始光谱进行基线校正、平滑点数6个、选取900~1200 cm^{-1} 波段进行最高峰归一化等预处理,对每个产地红外光谱各主要特征峰的相对峰强度进行计算,采用正态分布、聚类(CA)和主成分分析(PCA)比较其质量差异,地黄的产地鉴别对中药的合理应用具有科学意义。结果表明采用傅里叶变换红外光谱法采集73批不同产地生地黄的红外图谱,73批不同产地地黄红外光谱指纹图谱峰形、峰位、峰高基本相似,不同产地地黄中含有相同的化学成分,其特征峰、形状基本一致,其中河南产地的地黄有个别特征峰的高度突出,指纹区存在一定差异,差异主要贡献波段为:1639, 1424, 1354和1260 cm^{-1} ,共标定13个共有峰。聚类分析可将73批地黄样品分为河南产的怀地黄和其他地黄两类,表明不同产地地黄存在内部质量差异;正态分布与聚类分析结果一致,在1639 cm^{-1} 处,河南产的怀地黄与其他省份的正态分布曲线交叉依次为:山东省>山西省>河北省,此方法能有效将道地药材与非道地药材区分开;对所得的共有峰相对峰强度进行降维处理,并计算不同产地地黄的主成分综合得分,结果显示河南产怀地黄得到综合得分均高于其他产地的地黄,表明河南产的怀地黄质量最佳。傅里叶变换红外光谱结合多元统计分析方法可以无损、有效、快速的鉴别不同产地地黄。

关键词 红外光谱;正态分布;聚类分析;主成分分析

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)11-3392-07

引言

中药地黄为玄参科植物地黄(*Rehmannia glutinosa* Libosch.)的新鲜或干燥块根^[1];始载于《神农本草经》,被列为上品,具有补血滋阴、清热生津、凉血止血、益精填髓等功效^[2]。生地黄是将地黄新鲜或干燥块根缓缓烘焙至约八成干所得,生地黄性味甘、寒,归心、肝、肾经,具有清热凉血,养阴生津等功效,用于温毒发斑、热入营血等症。地黄主要产于河南、山东、山西、河北等地,由“今人惟以怀庆地黄为上,亦各处随时兴废不同尔”等本草考证可知,河南作为地黄道地产区的地位没有动摇,故河南产地地黄亦称为怀地黄,是我国著名的“四大怀药”之一,主产于河南温县、博爱、武陟、沁阳、孟州等地^[3]。目前多运用HPLC技术对于地黄化学成分和质量进行定性和定量鉴别^[4],此方法需要复杂的样品前处理且周期较长,而傅里叶变换红外光谱法,避免了复杂的样品前处理,最大限度保留药材的原始信息,可以实现对药材的快速、无损检测^[5]。

中药是复杂的混合物体系,其红外光谱图呈现出混合物体系中其各种成分的叠加谱,在同一峰位处,每种成分中只要具有相同的基团或者官能团,都会在此峰位处有一定的吸收^[6]。因此,光谱图中的每个峰,都不仅代表一种物质,而是多种物质的叠合峰,此光谱图也就构成了图谱的宏观“指纹”性,同时也具有整体性特点,凭借其整体宏观“指纹”性

黄,是我国著名的“四大怀药”之一,主产于河南温县、博爱、武陟、沁阳、孟州等地^[3]。目前多运用HPLC技术对于地黄化学成分和质量进行定性和定量鉴别^[4],此方法需要复杂的样品前处理且周期较长,而傅里叶变换红外光谱法,避免了复杂的样品前处理,最大限度保留药材的原始信息,可以实现对药材的快速、无损检测^[5]。

收稿日期:2020-10-13,修订日期:2021-02-25

基金项目:国家重点研发计划重点专项项目(2018YFC1707000),河南省科技攻关项目(202102310517)资助

作者简介:张维方,女,1996年生,河南中医药大学药学院硕士研究生 e-mail:1689921783@qq.com

* 通讯作者 e-mail:925390812@qq.com

特征,可直接或间接进行中药的鉴定鉴别与质量评价^[7]。IR 光谱具有整体性,客观性和科学性,可全面反映药材质量,化学计量学可以数字化的表达光谱信息,两者结合可更加客观地评价中药材的质量^[9]。本研究采用红外光谱技术,建立不同产地生地黄红外指纹图谱,结合正态分布分析、聚类分析(CA)和主成分分析(PCA)鉴别不同产地生地黄,为快速鉴别地黄、控制质量提供参考。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

傅里叶变换红外分光光度计为 Spectrum 100 型(美国 Pekin Elmer 公司);红外分析采用 Spectrum for window3.02 软件;粉末压片机为 FW-4A 型(天津市拓扑仪器有限公司);FW-100 型高速万能粉碎机(北京科伟永兴仪器有限公司);101-3AB 型点热恒温鼓风干燥箱(北京中兴伟业仪器有限公司);ME204E/OL 型万分之一天平(上海梅特勒-托利多仪器有限公司);溴化钾(光谱纯,天津市科密欧化学试剂有限公司);无水乙醇(分析纯,天津市致远化学试剂有限公司);玛瑙研钵。

1.2 样品采集

43 批地黄药材(编号: S1—S43),经河南中医药大学药学院陈随清教授鉴定为玄参科植物地黄(*R. glutinosa* Libosch.)的干燥块根,30 批河南产地黄药材(编号: S44—S73),经河南中医药大学药学院陈随清教授鉴定为河南产怀地黄。取地黄药材样品洗净,于电热鼓风干燥箱中 55 °C 烘干,样品粉碎,过 200 目筛,放入干燥器中备用。药材样品信息来源见表 1。

1.3 红外光谱采集

取样品 2 mg 与 120 mg KBr 置于玛瑙研钵研磨均匀,取适量混合均匀的样品置于专用压片模具中,以 8 MPa 压力压制 30 s,压成均匀半透明的薄片,然后将薄片放置于红外灯

下保持样品片干燥,采用红外光谱仪采集各样品红外光谱图。光谱范围 4 000~450 cm^{-1} ,每张光谱扫描次数 16 次 $\cdot\text{s}^{-1}$,光谱分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描速度 0.2 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$,扫描时扣除 CO_2 和 H_2O ,室温 20~25 °C,相对湿度为 25%~35%。

表 1 样品信息表

Table 1 Sample information form

编号	产地	编号	产地
S1—S6	山东菏泽成武县	S38—S43	河北安国祁州镇
S7—S8	山东济宁嘉祥县	S44—S51	河南孟州化工镇
S9—S18	山西绛县南樊镇	S52—S60	河南温县黄庄镇
S19—S28	山西临汾襄汾县	S61—S69	河南武陟西陶镇
S29—S33	山西临汾曲沃县	S70—S73	河南博爱孝敬镇
S34—S37	山西运城北相镇		

1.4 数据处理

将各样品红外原始光谱用 Spectrum for window3.02 软件进行处理,分别进行基线校正、归一化处理并计算红外光谱相对峰高,以不同产地地黄的相对峰高为原始数据使用 SPSS19.0 软件对不同产地地黄进行聚类分析及主成分分析。

2 结果与讨论

2.1 不同产地地黄红外光谱分析

取不同产地地黄样品按照 1.3 节压制样品片并扫描其红外光谱。从不同产地生地黄红外光谱图可看出,其红外光谱指纹图谱峰形、峰位、峰高基本相似,不同产地地黄中含有相同的化学成分,所含的特征峰、形状基本一致,其中河南产地有个别特征峰的高度突出,指纹区存在一定差异,如图 1 所示。

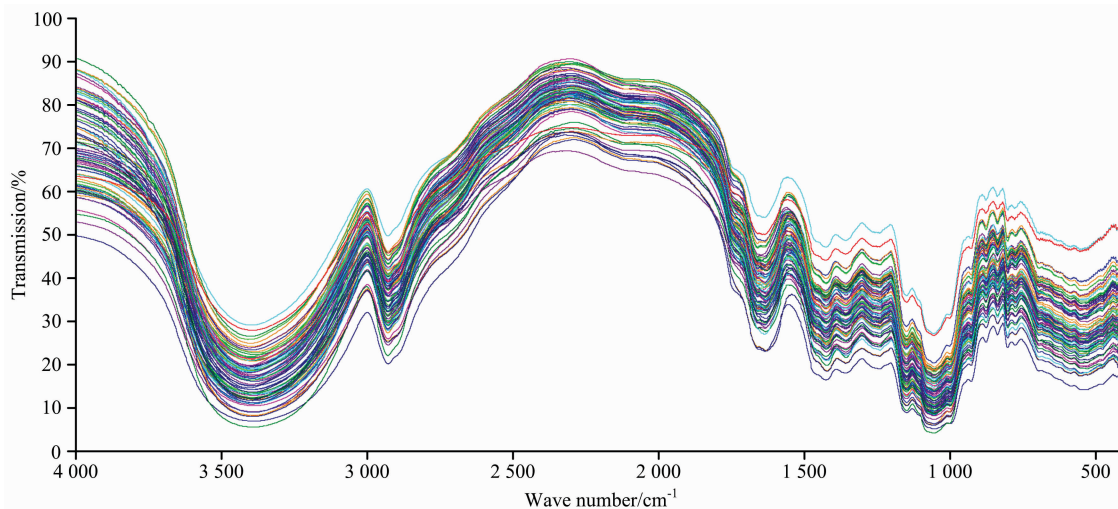


图 1 不同产地生地黄红外透射率叠加光谱

Fig. 1 Transmittance superposition IR spectrum of *Rehmannia glutinosa* from different origins

将各产地地黄样品原始图谱进行吸光度处理后,共标定 13 个共有峰,如图 2 所示。研究表明,地黄中主要含有多糖、苯乙醇苷类、环烯醚萜苷类、梓醇核苷等成分^[8]。成分以苷类为主,含量最多的为环烯醚萜苷类。地黄中的环烯醚萜苷包括:益母草苷,桃叶珊瑚苷,梓醇,其中梓醇的含量最高。水溶性成分包括多种糖,其中以水苏糖含量最高,为 32.1%~48.3%。同时,地黄中含有大量的氨基酸。3 379 cm^{-1} 附近强而宽的吸收峰为多糖、糖苷类甾醇类化合物中羟基 O—H 键的伸缩振动峰;2 925 cm^{-1} 峰为亚甲基 C—H 不对称伸缩振动吸收峰,1 424 cm^{-1} 、1 354 cm^{-1} 附近有 C—H 弯曲振动峰,说明地黄化合物中含有较多的饱和烷基;1 740

cm^{-1} 附近波峰是羧酸类及其酯类等化合物中羰基 C=O 伸缩振动峰;1 639 cm^{-1} 表征为水的 O—H 弯曲振动、酰胺类 N—H 弯曲振动、共轭羰基 C=O 的伸缩振动;1 260 cm^{-1} 可能是 C—H 弯曲振动和 C—O 伸缩振动的叠加,主要为多糖类、糖苷类、脂类中 C=C 骨架 C=O—C 的伸缩振动峰;1 151 cm^{-1} 处为—COOH 弯曲振动吸收峰;1 051、996 和 923 cm^{-1} 附近出现由多个峰重叠而成的宽强峰,归属为糖、糖苷类物质 C—O 键的伸缩振动吸收峰。生地黄主成分峰最强 C—O 键吸收在 1 051 cm^{-1} 处,其峰形似“菩萨身”特征,其中 1 900~1 750 cm^{-1} 表征酯类、1 700~1 500 cm^{-1} 表征酸类、1 200~950 cm^{-1} 表征糖类。

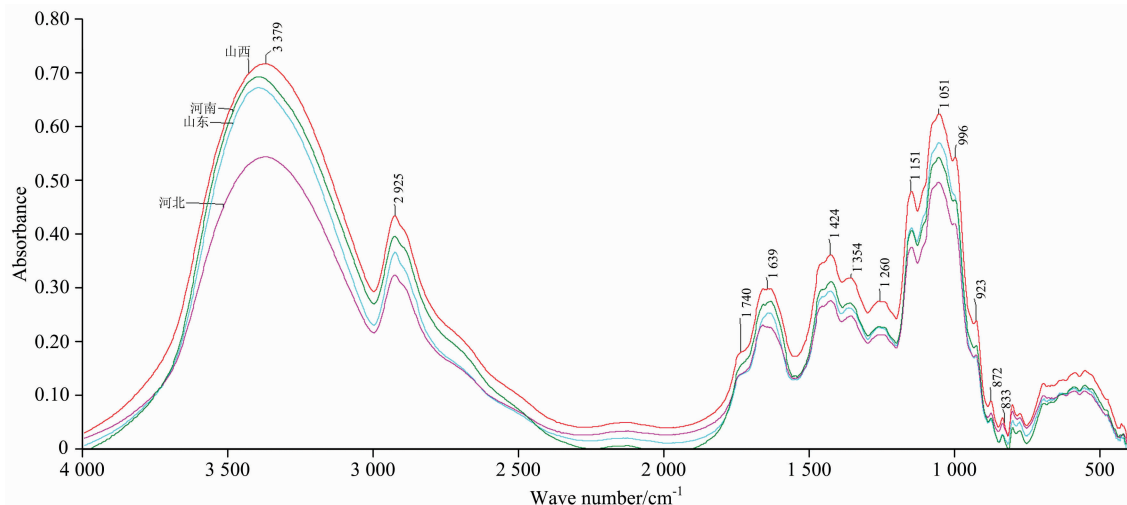


图 2 各产地生地黄红外吸光度平均图谱

Fig. 2 Average absorbance IR spectrum of *Rehmannia glutinosa* from different producing areas

2.2 正态分布分析

运用 Spectrum for window3.02 软件将最初得到的红外光谱图由透过率 T% 转换成吸光度 A,再依次进行基线校正,因生地黄中糖苷类成分最多,故选择 1 200~900 cm^{-1} 波段范围内的最高峰归一化处理,再分别计算特征峰相对峰高,如图 3 所示。得到一系列相关峰相对峰高值,经过对这些相对峰强度值去除离散值后,因河南为地黄的道地产区,对河南产的怀地黄(S44—S73)与其他省份(S1—S43)中各个省份地黄进行比较,利用正态分布曲线图进行辅助分析,如图 4 (a, b, c)所示,发现在 1 639 cm^{-1} 处,河南产的怀地黄与其他省份的正态分布曲线交叉依次为:山东省>山西省>河北省,因此本方法能很好地将道地药材与非道地药材区分开。

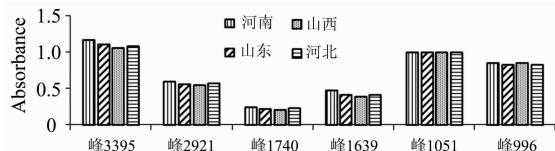


图 3 不同产地生地黄的相对峰高

Fig. 3 Relative peak heights of *Rehmannia glutinosa* from different origins

2.3 聚类分析

运用 Spectrum for window3.02 软件将所采集的红外原始光谱由透过率 T% 转换成吸光度 A,进行自动基线校正,自动平滑处理。选择 1 200~900 cm^{-1} 波段范围内的最高峰的吸光度归一化处理,计算 13 个特征峰的峰强度。以 73 批不同产地地黄样品的 13 个特征峰的相对峰强度为原始数据,将数据输入 SPSS19.0 软件,采用组间连接法,以平方 Euclidean 距离为分类依据,横坐标为组间距离,纵坐标为样品编号,对样品进行系统聚类分析,结果见图 5。当组间距离=10 时,各省地黄基本上各自聚为一类,其中山东省地黄(S38—S43)与山西地黄(S9—S37)明显各自聚为一类;当组间距离=15 时,不同产地生地黄药材可聚为 2 类,S1—S43 聚为一类,S44—S73 聚为一类即怀地黄聚为一类,山西、山东、河北等地的地黄药材聚为一类,说明河南产的怀地黄内部质量与山西、山东、河北的地黄药材存在一定差异。

2.4 主成分分析

主成分分析是从多个变量之间的联系入手,利用降维思想,将多个变量转化为少数几个互不相关、能反映原始变量信息变量的统计分析方法,在指纹图谱研究中具有简明、准

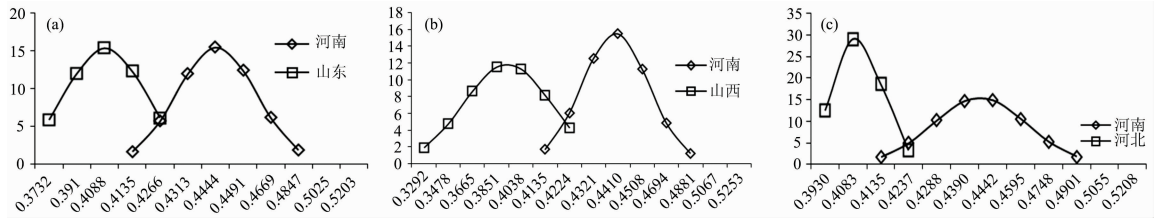


图 4 不同产地生地黄正态分布曲线图

(a): 山东地黄与河南怀地黄; (b): 山西地黄与河南怀地黄; (c): 河北地黄与河南怀地黄

Fig. 4 Normal distribution curve of *Rehmannia glutinosa* from different producing areas

(a): Shandong Dihuang and Henan Huai Dihuang; (b): Shanxi Dihuang and Henan Huai Dihuang; (c): Hebei Dihuang and Henan Huai Dihuang

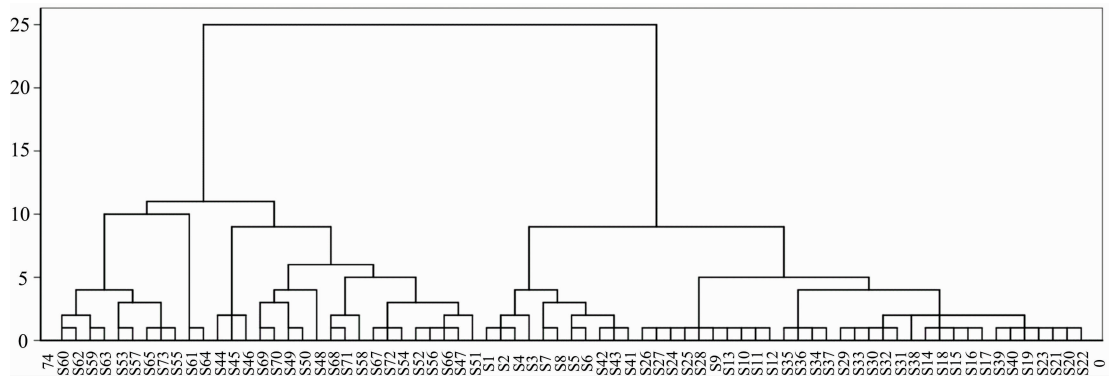


图 5 聚类分析树状图

Fig. 5 Cluster analysis dendrogram

确等优点。以 73 批地黄样品 13 个共有峰相对峰强度为原始数据, 运用 SPSS19.0 软件标准化处理进行降维因子分析, 主成分特征值及方差贡献率见表 2, 因前两个因子累计方差贡献率为 87.101% > 85%, 充分代表了地黄样品 13 个共有峰的基本特征和主要信息, 故选取其中特征值大于 1 的前 2 个主成分特征值分别为 9.398 和 1.925 因子作为主成分 1、主成分 2。由图 6 可见前 2 个因子斜率陡峭, 后趋于平缓, 可将前 2 个因子作为主成分。

表 2 主成分特征值及方差贡献率

Table 2 Principal component eigenvalues and variance contribution rate

成分	初始特征值			提取平方和载入		
	合计	方差的贡献率 / %	累积贡献率 / %	合计	方差的贡献率 / %	累积贡献率 / %
1	9.398	72.291	72.291	9.398	72.291	72.291
2	1.925	14.810	87.101	1.925	14.810	87.101

主成分载荷矩阵反映了各变量对主成分的贡献大小和作用方向, 将各特征向量中心化和标准化后, 73 批样品的主成分得分图(图 7), 河南产地地黄样品与主成分 1 均呈正相关, 与主成分 2 大体呈正相关; 山东产地地黄样品与主成分 1 呈

负相关, 与主成分 2 大体呈正相关; 山西产地地黄样品与主成分 1 部分呈正相关, 与主成分 2 均呈负相关; 河北产地地黄样品与主成分 1 呈负相关, 与主成分 2 呈正相关。综合得分计算是以主成分的贡献率为权数对主成分得分进行加权平均, 即: 主成分综合得分 = (72.291 × 主成分 1 得分 + 14.810 × 主成分 2 得分) / 87.101。对 73 批地黄样品主成分综合得分进行降序排列, 综合得分越高表明药材质量越好^[9]。如表 3 所示, 主成分综合得分排序河南产地地黄主成分得分排名最为靠前, 其次为山西运城地黄, 排名最后的为山东产地地黄, 表明地黄质量最好的为河南产区, 山西产区次之, 结合表 3、图 7 可知对于地黄品质影响较大的为主成分 1。

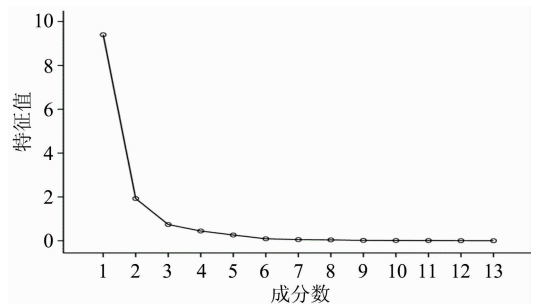


图 6 主因子碎石图

Fig. 6 Principal factor lithotripsy

表 3 主成分综合得分排序表

Table 3 Principal component comprehensive score ranking table

样品编号	主成分 1 得分	主成分 2 得分	综合得分	样品编号	主成分 1 得分	主成分 2 得分	综合得分
S68	6.163 6	0.443 5	5.191 0	S23	0.099 0	-0.754 5	-0.046 1
S50	5.891 0	0.675 0	5.004 1	S22	0.032 1	-0.578 1	-0.071 7
S71	6.021 3	-0.228 0	4.958 7	S14	-0.109 2	-1.106 4	-0.278 8
S48	4.871 4	2.466 9	4.462 6	S18	-0.201 5	-1.096 3	-0.353 6
S58	5.186 3	0.305 2	4.356 4	S40	-0.575 3	0.122 6	-0.456 6
S49	4.355 9	1.669 8	3.899 2	S39	-0.605 9	-0.005 1	-0.503 7
S45	4.925 8	-1.339 1	3.860 6	S17	-0.381 9	-1.374 0	-0.550 6
S69	3.876 2	2.236 5	3.597 4	S38	-0.984 1	-0.278 5	-0.864 1
S72	3.971 3	-0.301 3	3.244 8	S15	-0.850 4	-1.378 2	-0.940 1
S67	3.769 6	0.238 5	3.169 2	S32	-1.051 7	-0.931 2	-1.031 2
S54	3.552 1	0.551 6	3.041 9	S16	-1.026 1	-1.259 7	-1.065 8
S51	3.488 6	0.617 2	3.000 4	S30	-1.568 2	-1.092 8	-1.487 4
S70	2.962 1	2.448 2	2.874 7	S31	-1.846 4	-1.217 7	-1.739 5
S44	3.628 6	-1.466 3	2.762 3	S29	-1.905 2	-0.960 8	-1.744 6
S56	3.039 1	0.608 1	2.625 8	S33	-1.912 3	-0.990 5	-1.755 6
S52	2.935 2	0.759 9	2.565 3	S12	-2.109 6	-1.310 2	-1.973 7
S46	3.320 3	-1.340 4	2.527 8	S11	-2.352 7	-1.384 4	-2.188 1
S66	2.604 0	0.424 5	2.233 4	S10	-2.443 8	-1.611 4	-2.302 3
S47	2.083 8	0.679 3	1.845 0	S25	-2.605 0	-1.339 2	-2.389 8
S35	2.047 8	-1.155 0	1.503 2	S24	-2.621 6	-1.400 1	-2.413 9
S36	1.919 0	-1.113 8	1.403 3	S9	-2.751 7	-1.448 9	-2.530 2
S73	1.208 9	0.736 6	1.128 6	S27	-2.848 3	-1.367 3	-2.596 5
S55	1.155 9	0.546 7	1.052 3	S13	-2.820 7	-1.515 0	-2.598 7
S34	1.469 4	-1.285 9	1.000 9	S43	-3.315 0	0.609 6	-2.647 7
S37	1.397 5	-1.311 9	0.936 8	S26	-2.928 8	-1.374 4	-2.664 5
S57	0.946 5	0.877 7	0.934 8	S28	-2.903 6	-1.586 7	-2.679 7
S65	1.032 1	0.205 4	0.891 5	S42	-3.567 2	0.434 0	-2.886 9
S64	0.028 4	2.567 5	0.460 1	S6	-4.387 6	3.196 8	-3.098 0
S61	0.023 9	2.569 5	0.456 7	S5	-4.671 1	4.183 5	-3.165 5
S59	0.254 9	0.333 1	0.268 2	S3	-3.890 6	-0.682 8	-3.345 2
S60	0.346 0	-0.173 4	0.257 7	S41	-4.303 0	0.506 1	-3.485 3
S62	0.346 0	-0.173 4	0.257 7	S7	-4.878 1	3.137 2	-3.515 2
S63	0.196 3	0.268 3	0.208 5	S8	-5.368 6	3.063 5	-3.934 9
S20	0.381 9	-0.976 8	0.150 9	S1	-4.926 0	0.217 7	-4.051 4
S21	0.246 5	-0.840 2	0.061 7	S2	-5.433 9	1.630 3	-4.232 8
S53	-0.101 6	0.812 8	0.053 9	S4	-5.627 1	0.308 7	-4.617 8
S19	0.095 4	-0.702 4	-0.040 3				

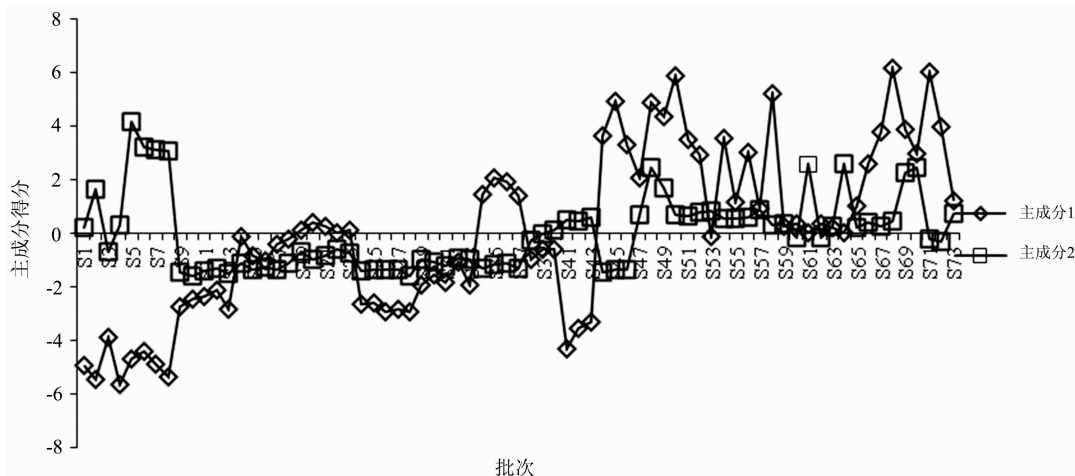


图 7 不同产地地黄 2 个主成分的排序坐标图

Fig. 7 Ordinal coordinates of two principal components of *Rehmannia glutinosa* from different origins

3 结 论

傅里叶变换红外光谱分析避免了复杂的样品前处理过程, 红外光谱作为分子结构分析方法之一, 是官能团结构解析、未知物结构鉴定及其伪造掺假鉴别等的重要方法。红外光谱特征的信息整体性表征复杂混合物体系化学成分的复杂多样性。根据生地黄的化学成分特征来确定它的主成分特征峰和与其对应的特征波段, 确认具有的特征吸收峰(峰位置、峰形状以及相对峰高)。将地黄图谱进行基本处理后, 对 $1\ 200\sim 900\ \text{cm}^{-1}$ 进行归一化处理, 共标定 13 个共有峰, 对其进行相对峰高的计算后, 发现 $1\ 639\ \text{cm}^{-1}$ 处河南产怀地黄峰高均值 > 0.45 、 $1\ 424\ \text{cm}^{-1}$ 处河南产怀地黄峰高均值 ≥ 0.55 、 $1\ 354\ \text{cm}^{-1}$ 处河南产怀地黄峰高均值 > 0.45 和 $1\ 260\ \text{cm}^{-1}$ 处河南产怀地黄峰高均值 ≥ 0.37 , 其他产地地黄这四个

相对峰高均低于河南产怀地黄, 可以此 4 个峰高为参考依据来区分怀地黄与其他地黄。

在不同产地中, 河南产的怀地黄与其他省份地黄的图谱比较中, 其光谱图均有“菩萨身”红外特征峰吸收。但因生长过程中不同的气候、温度、湿度、光照时间、土壤性质(例如酸碱性等、施肥、加工)等条件的影响, 其质量就会存在较大的差异。 $1\ 900\sim 1\ 750\ \text{cm}^{-1}$ (主要为酯类)、 $1\ 700\sim 1\ 500\ \text{cm}^{-1}$ (主要为酸类)和 $1\ 200\sim 950\ \text{cm}^{-1}$ (主要为糖类)范围内的振动吸收均有差别, 主要就是在同一年限不同产地的条件下, 由于各个地方气候、湿度、温度、土壤性质等等一系列条件的影响, 进而导致各个产地地黄中所含大分子物质酯、酸、糖的相对含量各有不同, 最后在红外吸收光谱图中表现出同一峰位处峰的相对强弱。红外指纹图谱结合正态分布、聚类分析和主成分分析为地黄的道地性检验提供了便捷的方法, 也为地黄资源的综合开发提供参考。

References

- [1] ZHANG Bo-yong, JIANG Zhen-zuo, WANG Yue-fei, et al(张波泳, 江振作, 王跃飞, 等). Chinese Patent Medicine(中成药), 2016, 38(5): 1104.
- [2] YE Ding-jiang, ZHANG Shi-chen(叶定江, 张世臣). Traditional Chinese Medicine Processing(中药炮制). Beijing: People's Medical Publishing House(北京: 人民卫生出版社), 1999.
- [3] Chinese Pharmacopoeia Commission(中华人民共和国药典委员会). Pharmacopoeia of the People's Republic of China, Part One(中华人民共和国药典一部). Beijing: China Medical Science Press(北京: 中国医药科技出版社), 2015.
- [4] GENG Xiao-tong, WANG Feng-qing, SU Xiu-hong, et al(耿晓桐, 王丰青, 苏秀红, 等). China Pharmacy(中国药房), 2019, 30(2): 225.
- [5] ZHANG Hui-wen, SONG Xiao-ling, SHI Song-li, et al(张慧文, 宋晓玲, 石松利, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2020, 40(1): 174.
- [6] LI Xiao-qiang, ZHANG De-li, WANG Ting, et al(李晓强, 张德莉, 王婷, 等). Chinese Journal of Hospital Pharmacy(中国医院药学杂志), 2015, 35(5): 421.
- [7] Sasaki H, Nishimura H, Chin M, et al. Phytochemistry, 1989, 28(30): 875.
- [8] Jia X H, Wang C Q, Liu J H, et al. Journal of Natural Medicines, 2013, 67(2): 339.
- [9] TANG Wei-wei, LIANG Xian-kui, MA Chi-hong, et al(唐维维, 梁献葵, 马驰虹, 等). Chinese Medicinal Materials(中药材), 2019, 42(9): 2079.

Infrared Fingerprint and Multivariate Statistical Analysis of *Rehmannia Glutinosa*

ZHANG Wei-fang^{1,2}, FAN Ke-feng³, LEI Jing-wei^{1,2*}, JI Liang^{1,2}

1. School of Pharmacy, Henan University of Traditional Chinese Medicine, Zhengzhou 450046, China

2. Henan Engineering Research Center for Quality Control and Evaluation of Traditional Chinese Medicine, Zhengzhou 450046, China

3. School of Animal Medicine, Henan College of Animal Husbandry Economics, Zhengzhou 450046, China

Abstract The place of origin of Chinese medicine is an important factor affecting the quality of medicinal materials. The growth environment of different places of production directly impacts the growth of Chinese medicine and the accumulation of metabolites. Chinese medicinal materials are known for the difference between authentic and non-dao regions, and they have a long history in China. The change of its production area and the increase of modern main production areas have resulted in slight discrepancies between the main production areas of current medicinal materials and historical records. Fourier transform infrared spectroscopy technology has the advantages of being fast and non-destructive. Fourier Transform Infrared spectroscopy is characterized for its high speed and non-destruction. Infrared spectroscopy can completely express the information on different origins of *Rehmannia glutinosa*. Combined with chemometrics, FTIS can also express the digitization of information embodied in infrared spectroscopy. It can collect different Infrared spectroscopy of *Rehmannia glutinosa* by using Fourier transform infrared spectrometer. The original spectral data can be preprocessed like baseline correction of the original spectrum, 6 smoothing points, selection of 900~1 200 cm^{-1} band for highest peak normalization and so on. Moreover, FTIS can calculate the relative peak height of the main characteristic peaks of the infrared spectrum of each origin. FTIS is trying to put up quality differences with normal distribution, clustering (CA) and principal component analysis (PCA). In addition, the identification of the origin of *Rehmannia glutinosa* has scientific significance for the rational application of Chinese medicine. The results showed that the infrared spectra of 73 batches of *Rehmannia glutinosa* from different origins were collected by Fourier transform infrared spectroscopy. The peak shape, peak position and height of the fingerprints of 73 batches of *Rehmannia glutinosa* from different origins were basically similar, and the same chemical components were contained in different origins. The characteristic peaks and shapes are basically the same. *Rehmannia glutinosa* produced in Henan has prominent heights of individual characteristic peaks, and there are certain differences in fingerprint areas. The main contribution bands for the differences are: 1 639, 1 424, 1 354 and 1 260 cm^{-1} . Four bands, a total of 13 common peaks are calibrated. Cluster analysis can divide 73 batches of *Rehmannia glutinosa* samples into two types, namely Huai *Rehmannia glutinosa* produced in Henan and other *Rehmannia glutinosa*, which indicates that there are internal quality differences in different origins of *Rehmannia glutinosa*. The normal distribution is consistent with the cluster analysis results. It showed that at the peak of 1 639 cm^{-1} , the normal distribution curves of Huai *Rehmannia glutinosa* produced in Henan and other provinces are in order as follows: Shandong, Shanxi, Hebei. Therefore, this method can distinguish authentic medicinal materials from non-authentic medicinal materials well. It can reduce the dimension of the relative peak height of the resulting common peaks. And it can calculate the principal component composite scores of different origins of *Rehmannia glutinosa*. The results showed that the comprehensive scores of *Rehmannia glutinosa* produced in Henan were higher than those of other origins, indicating that the quality of *Rehmannia glutinosa* produced in Henan was the best. Fourier transform infrared spectroscopy combined with multivariate statistical analysis methods can non-destructively, effectively and quickly identify different origins of *Rehmannia glutinosa*.

Keywords Infrared spectroscopy; Normal distribution; Cluster analysis; Principal component analysis

(Received Oct. 13, 2020; accepted Feb. 25, 2021)

* Corresponding author