

四种石斛的红外光谱对比与分析

李家旺, 刘 艳, 张德清, 杨永安, 张川云, 李 伦, 司民真*

楚雄师范学院光谱应用技术研究所, 云南省高校分子光谱重点实验室, 云南 楚雄 675000

摘 要 采用傅里叶变换红外光谱(二阶导数谱)法对四种石斛茎干粉的红外吸收光谱进行了对比分析。石斛茎含丰富的糖类物质, 铁皮、紫皮及大苞鞘三种石斛的糖类物质的组成成分比较复杂, 糖单元主要是半乳糖、葡萄糖、甘露糖、阿拉伯糖、木糖; 虫草石斛茎的糖类物质组成成分比较简单, 糖单元是半乳糖、葡萄糖、甘露糖。大苞鞘石斛有与虫草石斛化学结构相同的糖环物质; 铁皮石斛有与紫皮石斛化学结构相同的糖环物质。采用多糖指纹吸收区特征吸收峰可对石斛种类进行鉴定。

关键词 红外光谱; 石斛干粉; 对比分析; 抗氧化药物

中图分类号: O43 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)10-2989-06

引 言

石斛是兰科中最大的一个属, 约 1 100 种, 为多年生常绿草本植物, 主要分布于热带、亚洲和太平洋岛屿^[1]。我国的石斛属植物约 63 种, 供作药用的约有 39 种, 主要分布于云南、广西、广东、贵州、台湾等地^[2]。石斛是名贵中药材, 味甘、性微寒、归胃、肾经, 具有益胃生津、滋阴清热、润肺止咳、明目强身等功效。治疗恶性肿瘤、胃肠道疾病、糖尿病、白内障、关节炎、血栓闭塞性脉管炎及慢性咽炎等疾病有很好的疗效^[3]。

不同品种的石斛加工成商品售价十分悬殊, 如铁皮石斛 (*Dendrobium officinale* Kimura et Migo)、紫皮石斛 (*Dendrobium devonianum* Paxt)、虫草石斛(梳唇或珍虫石斛) (*Dendrobium strongylanthum* Rehb. f.) 及大苞鞘石斛 (*Dendrobium wardianum* Warner), 这四种石斛中, 价格最高的虫草石斛干粉或风斗每千克几千元, 而较便宜的大苞鞘石斛只有每千克几百元, 还有每千克几万元石斛品种。石斛产品的售价主要受人们长期积累的石斛药效经验与稀缺程度两方面因素影响。对石斛类药材古人曾论及“嚼之有苦味, 品质略次, 嚼之发粘者为佳”^[4]。铁皮石斛和虫草石斛是该属植物中少数几个粘而不苦的品种, 特别是新鲜的虫草石斛咀嚼后发粘无渣, 且有较浓的甜味。我们不禁要问: 市场售价较高的、凭用药经验认为品质较优的石斛品种的成分与其他品种有何不同呢? 为促进石斛产业的健康发展, 需要深入研

究此问题。对石斛的成分的分析有较多的报道, 文献[5-6]对铁皮石斛中多糖进行了分析; 文献[7]对铁皮石斛中氨基酸进行了分析。对石斛商品售价十分悬殊的几种石斛品种主要成分的对比分析尚未见报道。傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 技术是研究物质内部分子结构定性或定量信息的一种常用分析方法, 具有样品用量少、快速、无损、高灵敏度等优点, 应用于中药主要成分的对比分析研究已有比较多的报道^[8-9]。本工作测试了市场售价较悬殊的四种石斛的茎干粉的红外光谱, 采用红外光谱对比分析了这四种石斛主要成分的差异。

1 实验部分

1.1 材料

铁皮石斛、紫皮石斛、虫草(梳唇或珍虫石斛)石斛及大苞鞘石斛的茎采自云南省德宏州芒市千斛园石斛基地, 经专家鉴定。四种石斛的茎分别如图 1(a-d)所示, 虫草(梳唇或珍虫石斛)石斛生长状态如图 2 所示。将这四种石斛的茎凉干粉碎后过 100 目筛加工成石斛干粉。

1.2 仪器与方法

按 1:200 取样品(石斛干粉)加入 KBr, 用玛瑙研钵研细后压片, 进行 FTIR 光谱测定, 光谱扫描范围 4 000~600 cm^{-1} , 采用 Perkin-Elmer 公司的 Spectrum v6.3.1 操作软件进行数据采集及谱图处理。红外光谱测试采用 Perkin-Elmer 公司的 Spectrum 100 傅里叶变换红外光谱仪, 分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描累加 16 次。

收稿日期: 2021-08-15, 修订日期: 2021-10-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(13064001)资助

作者简介: 李家旺, 1967 年生, 楚雄师范学院光谱应用技术研究所副教授 e-mail: lijiaow@cxtc.edu.cn

* 通讯作者 e-mail: siminzen@cxtc.edu.cn



图 1 四种石斛的茎

(a): 铁皮石斛; (b): 紫皮石斛;
(c): 虫草石斛; (d): 大苞鞘石斛

Fig. 1 Stems of four species of *Dendrobium*

(a): *Dendrobium officinale* Kimura et Migo;
(b): *Dendrobium devonianum* Paxt;
(c): *Dendrobium strongylanthum* Rchb. f.;
(d): *Dendrobium wardianum* Warner

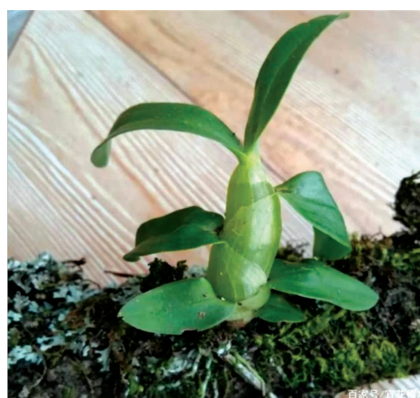


图 2 栽培的虫草石斛

Fig. 2 The cultivated *Dendrobium strongylanthum* Rchb. f.

2 结果与讨论

2.1 石斛茎的主要成分

石斛具有不同药理功能的多糖、生物碱、氨基酸等化学成分^[10-12]。石斛多糖的含量与品种及石斛的生长环境有关,不同品种、不同的生长环境多糖含量差异较大,最高可达干茎的 38.6%,最低只有干茎的 2.6%;石斛干茎中氨基酸的含量约为 0.4%~2%;石斛碱含量约为 0.1%~0.8%^[13]。多糖的糖单元(糖单元是指构成多糖的单糖)主要是甘露糖、半乳糖醛酸、葡萄糖、木糖,阿拉伯糖^[14]。

2.2 四种石斛茎的红外光谱对比分析

四种石斛茎干粉的红外光谱分别如图 3a—d 所示。铁皮、紫皮及大苞鞘石斛除 1 200~750 cm^{-1} 谱峰稍有差别外,其余峰位及峰形十分相似,表明它们的化学成分差异较小;虫草石斛在 3 338, 2 974, 2 894, 1 090, 1 050 和 880 cm^{-1} 处有区别于另外三种石斛的特征吸收峰(峰位及峰形差异较大),表明虫草石斛与另外三种石斛组成成分差异较大。在

3 417 与 3 368 cm^{-1} 处吸收峰为多糖类物质 O—H 伸缩振动吸收; 2 974 和 2 894 cm^{-1} 对应甲基 C—H 反对称和对称伸缩振动吸收; 2 925 cm^{-1} 对应的是亚甲基的 C—H 反对称伸缩振动吸收; 1 736 cm^{-1} 为糖类物质羰基 C=O 的伸缩振动吸收; 1 632 cm^{-1} 表征羟基—OH 的弯曲振动与酰胺 I 带的吸收; 1 507 cm^{-1} 表征苯环骨架伸缩振动和 N—H 的面内弯曲振动吸收; 1 447 cm^{-1} 和 1 400 (1 385) cm^{-1} 表征甲基 C—H 反对称和对称变形振动吸收; 1 318 cm^{-1} 表征羟基—O—H 弯曲振动与酰胺 III 带特征吸收; 1 270, 1 252 和 1 245 cm^{-1} 表征糖类物质的 C—O—C 伸缩振动与酰胺 III 带特征吸收; 1 155 (1 151) cm^{-1} 表征纤维素、淀粉等多糖类物质 C—O—C 的不对称伸缩振动; 1 090 和 1 050 cm^{-1} 表征吡喃环的特征吸收峰,分别来自于吡喃环的 C—O—H 伸缩振动和 C—O—C 糖苷键的非对称振动吸收^[15]; 959, 925, 890, 880 和 811 (806) cm^{-1} 表征糖环骨架振动的特征吸收^[16]。

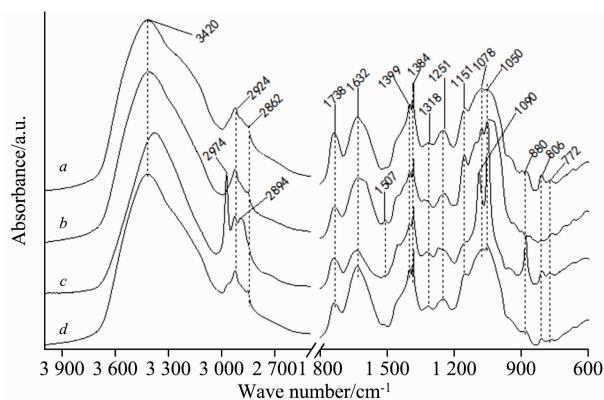


图 3 四种石斛茎干粉的红外光谱

a: 铁皮石斛; b: 紫皮石斛; c: 虫草石斛; d: 大苞鞘石斛

Fig. 3 Infrared spectra of four *Dendrobium* stem dry powders

a: *Dendrobium officinale* Kimura et Migo;
b: *Dendrobium devonianum* Paxt;
c: *Dendrobium strongylanthum* Rchb. f.;
d: *Dendrobium wardianum* Warner

四种石斛茎的红外光谱呈现了甘露糖、半乳糖醛酸、葡萄糖、木糖,阿拉伯糖的多种官能团的宽吸收带,峰出现在 1 151, 1 078 和 1 053 cm^{-1} ,表明构成糖类物质的组成成分比较复杂,表现在单糖、双糖的类型以及构成多糖的糖单元和连接糖单元间的糖苷键类型较多;而虫草石斛茎的光谱在此区间仅在 1 090 和 1 050 cm^{-1} 处有两个很强且半峰宽非常窄的两个吸收峰,表明构成虫草石斛茎的糖类物质组成成分比较简单,表现在单糖、双糖的类型以及构成多糖的糖单元和连接糖单元间的糖苷键类型较少,从新鲜的虫草石斛茎胶质占比较大,嚼之发粘无渣且甜味较浓,可推知,虫草石斛茎的糖类物质中单糖和双糖占比较大,或其多糖通过咀嚼容易分解为单糖或双糖,单糖和双糖口感好,且容易被人体吸收利用,药效较优,这与人们利用用医经验将虫草石斛推崇为药用上品是相吻合的。在多糖物质的指纹振动吸收区 950~700 cm^{-1} 范围谱图呈现的吸收情况也表明了上述结论。

2.3 采用红外光谱的二阶导数谱对比分析四种石斛茎的主要成分

2.3.1 石斛茎多糖物质振动吸收带(1 300~1 000 cm⁻¹)的二阶导数谱

石斛茎多糖物质的振动吸收带(1 300~1 000 cm⁻¹)的红外光谱谱峰重迭严重,为此采用 Perkin-Elementer 公司的 Spec-

trum v6. 3. 1 操作软件,先对石斛茎的红外光谱进行基线自动校准处理,然后再求出 1 300~1 000 cm⁻¹的二阶导数谱,二阶导数谱平滑点数为 13,求出的四种石斛茎红外光谱吸收带(1 300~1 000 cm⁻¹)的二阶导数谱分别如图 4(a-d)所示。

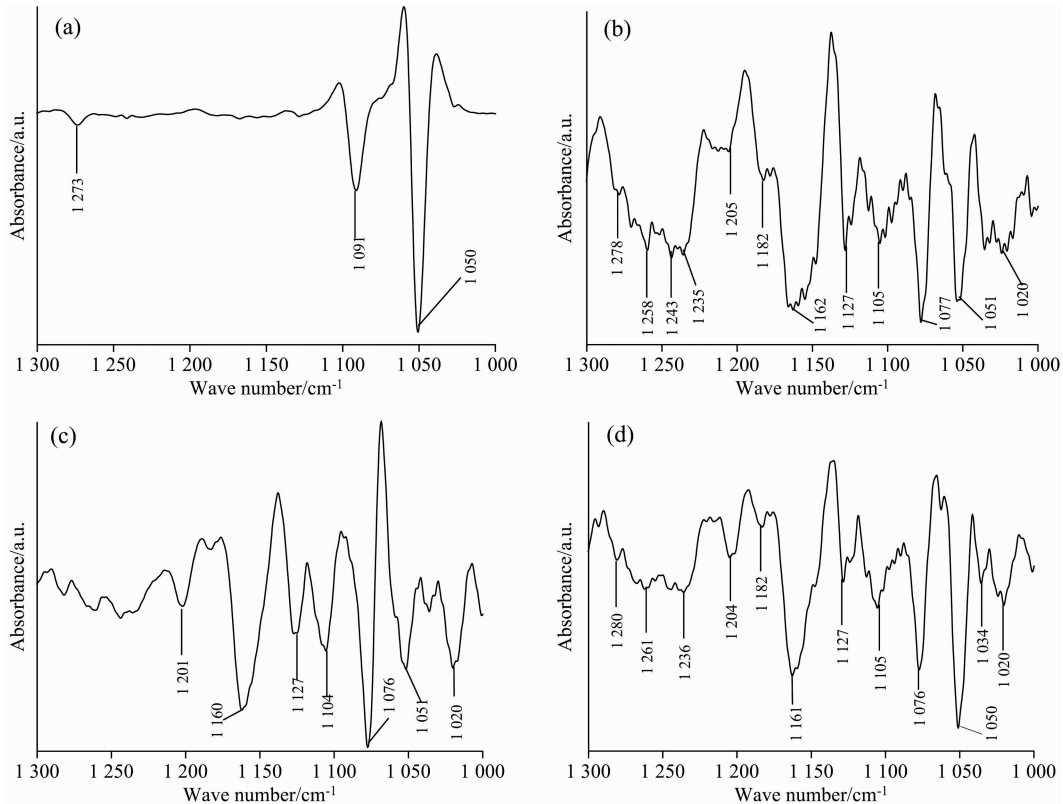


图 4 四种石斛茎干粉红外光谱的多糖特征吸收带(1 300~1 000 cm⁻¹)的二阶导数谱

(a): 虫草石斛; (b): 铁皮石斛; (c): 紫皮石斛; (d): 大包鞘石斛

Fig. 4 The second-derivative spectra of polysaccharide characteristic absorption band (1 300~1 000 cm⁻¹) in infrared spectra of the dry powder of four *Dendrobium* stem

(a): *Dendrobium officinale* Kimura et Migo; (b): *Dendrobium devonianum* Paxt;

(c): *Dendrobium strongylanthum* Rechb. f.; (d): *Dendrobium wardianum* Warner

从图 4 可看出: (1)铁皮、紫皮及大包鞘石斛相对较强的吸收峰较多,至少有六个,而虫草石斛仅有两个,表明虫草石斛茎的糖类物质成分类型较少,而另外三种石斛糖类物质成分种类较复杂,多糖类物质占比较大,由于构成多糖的糖单元以及糖苷键类型多,导致出现相对较强的、数量较多的吸收峰; (2)铁皮、紫皮及大包鞘石斛 1 160, 1 127 和 1 105 cm⁻¹处的(淀粉、纤维素)多糖的特征吸收峰的峰位相同,相对强度以及峰形十分相似,虫草石斛没有(淀粉、纤维素)多糖的这三个特征吸收峰,表明铁皮、紫皮及大包鞘石斛茎的多糖类(淀粉、纤维素)物质占比较大且这三种石斛的多糖类物质化学结构基本相同;虫草石斛的茎多糖类(淀粉、纤维素)物质含量很少,糖类物质单糖和双糖占比较大; (3)大包鞘石斛与虫草石斛在 1 091(1 076)和 1 050 cm⁻¹处的吸收峰

峰形十分相似,相对峰强趋势一致,即 1 050 cm⁻¹处的吸收峰强度大于 1 091(1 076) cm⁻¹处的吸收峰,大包鞘石斛有与虫草石斛化学结构相同的糖环物质,这也可能是咀嚼这两种石斛口感相似的原因,铁皮鞘石斛与紫皮石斛在 1 077(1 076)和 1 050 cm⁻¹处的吸收峰峰形十分相似,相对峰强度趋势一致,即 1 050 cm⁻¹处的吸收强度小于 1 077(1 076) cm⁻¹,铁皮石斛有与紫皮石斛化学结构相同的糖环物质,这可能是这两种石斛可以互相替代作为医用药材使用的原因。

2.3.2 石斛茎多糖的指纹振动吸收带(1 000~700 cm⁻¹)的二阶导数谱

四种石斛茎红外光谱的多糖指纹吸收带(1 000~700 cm⁻¹)的二阶导数谱分别如图 5(a-d)所示。吸收带(930~700 cm⁻¹)的谱峰统计如表 1 所示。

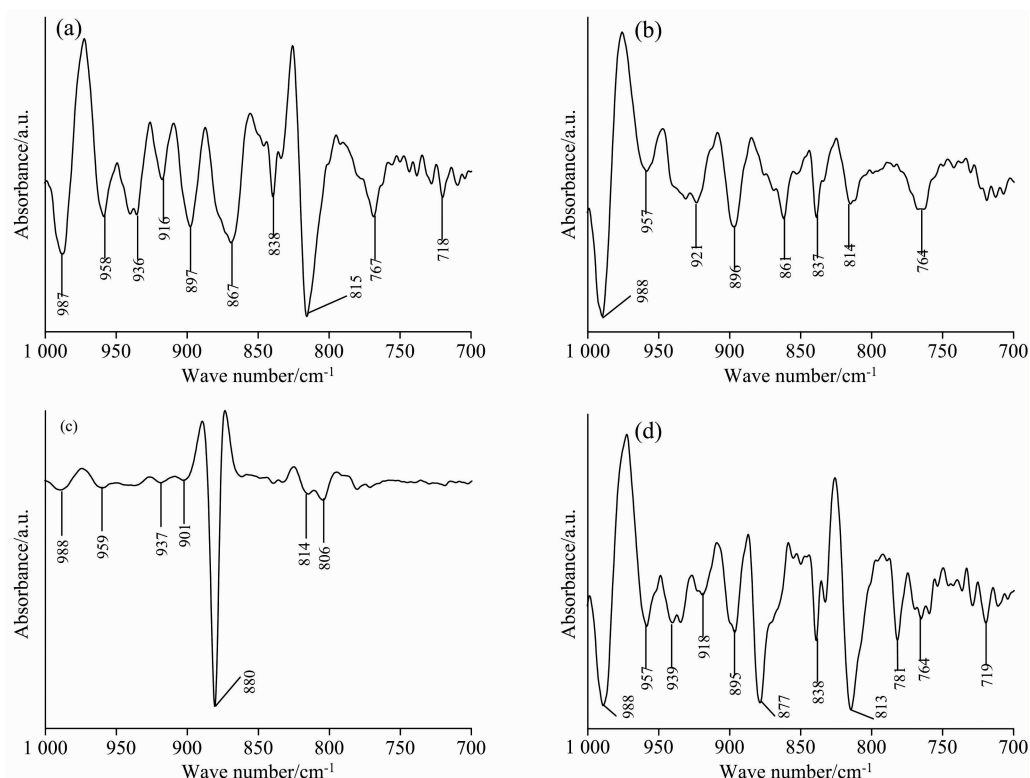


图 5 四种石斛茎红外光谱多糖指纹吸收带(1 000~700 cm^{-1})的二阶导数谱

(a): 铁皮石斛; (b): 紫皮石斛; (c): 虫草石斛; (d): 大苞鞘石斛

Fig. 5 Second derivative spectra of polysaccharide fingerprint absorption bands (1 000~700 cm^{-1}) in FTIR spectra of the dry powder of four *Dendrobium* stem

(a): *Dendrobium officinale* Kimura et Migo; (b): *Dendrobium devonianum* Paxt;
(c): *Dendrobium strongylanthum* Rehb. f.; (d): *Dendrobium wardianum* Warner

表 1 四种石斛茎干粉红外光谱多糖指纹吸收带(930~700 cm^{-1})的谱峰统计

Table 1 Spectral peak statistics of polysaccharide fingerprint absorption bands (930~700 cm^{-1}) in stem dry powder of four species of *Dendrobium*

石斛种类	峰位/ cm^{-1}											
	921	916	897	880	867	861	838	814	806	781	767	718
铁皮石斛		✓	✓		✓		✓	✓			✓	✓
紫皮石斛	✓		✓				✓	✓			✓	
虫草石斛				✓				✓	✓			
大苞鞘石斛		✓	✓	✓			✓	✓		✓	✓	✓

由图 5(a—d)及表 1 可知: (1)虫草石斛茎有 3 个峰, 814 和 806 cm^{-1} 处的峰相对很弱, 而铁皮、紫皮及大苞鞘石斛相对较强的吸收峰不少于 8 个, 虫草石斛的糖单元单一, 而另外三种石斛的糖单元类型较多且占比均衡。(2) β -2-D-2 半乳吡喃糖 914~886 cm^{-1} 、 β -2-D-2 葡萄糖吡喃糖 905~876 cm^{-1} 、 β -2-D-2 甘露吡喃糖 898~888 cm^{-1} 、 α -2-D-2 葡萄糖吡喃糖 855~833 cm^{-1} 、 β -2-D-2 和 β -2-L-2 阿拉伯吡喃糖 855~830 cm^{-1} 、 β -2-D-2 和 α -2-L-2 甘露吡喃糖 843~818 cm^{-1} 、 α -2-D-2 半乳吡喃糖 839~810 cm^{-1} 、 α -2-D-2 木吡喃糖 760~740 cm^{-1} ^[17]。铁皮、紫皮及大苞鞘石斛茎在 897, 838 和 767 cm^{-1} 处均有峰且峰形十分相似, 表明这三种石斛茎中含有 β -2-D-2 半乳吡喃糖、 β -2-D-2 葡萄糖吡喃糖、 β -2-D-2 甘露吡喃

糖、 α -2-D-2 葡萄糖吡喃糖、 β -2-D-2、 β -2-L-2 阿拉伯吡喃糖、 β -2-D-2、 α -2-L-2 甘露吡喃糖、 α -2-D-2 半乳吡喃糖及 α -2-D-2 木吡喃糖单糖单元; 而虫草石斛茎在 880 cm^{-1} 峰很强, 表明虫草石斛茎主要含有 β -2-D-2 半乳吡喃糖、 β -2-D-2 葡萄糖吡喃糖、 β -2-D-2 甘露吡喃糖单元。20 种具有抗氧化活性的石斛多糖中, 其单糖组成大都以葡萄糖、甘露糖及半乳糖为主, 石斛多糖有无抗氧化活性影响最大的单糖为葡萄糖, 甘露糖是关键因素^[18]。虫草石斛糖类物质含葡萄糖, 甘露糖、半乳糖占比较大, 建议在寻找抗氧化活性药物时重点研究虫草石斛。(3)四种石斛茎红外光谱多糖指纹吸收区都有特有的吸收峰(虫草石斛 806 cm^{-1} 、铁皮石斛 867 cm^{-1} 、紫皮石斛 921 cm^{-1} 、大苞鞘石斛 781 cm^{-1}), 表明可以利用这些各自

特有的峰将四种石斛鉴别出来。

分析四种石斛茎的红外光谱得到价格较高, 用药经验认可的虫草石斛所含糖类物质单一, 单糖和双糖占比较大, 或其中多糖通过咀嚼容易分解为单糖或双糖, 这个结论是否具有普遍意义, 还将分析研究更多种类的石斛进行验证。四种石斛在多糖的指纹吸收图谱区的二阶导数谱各自有特有的吸收峰, 可利用这样特有的吸收峰对四种石斛进行鉴定, 这种鉴定方法是否具有普适性, 还将进一步的探索研究。

3 结 论

(1) 石斛茎含丰富的糖类物质, 铁皮、紫皮及大包鞘三

种石斛的糖类物质的组成成分比较复杂, 糖单元是半乳吡喃糖、葡萄糖吡喃糖、甘露吡喃糖、阿拉伯吡喃糖、木吡喃糖; 虫草石斛茎的糖类物质组成成分比较简单, 主要是类型较单一, 单糖和双糖占比较大, 或它的多糖通过咀嚼容易分解为单糖或双糖, 糖单元是半乳吡喃糖、葡萄糖吡喃糖、甘露吡喃糖, 建议在寻找抗氧化活性药物时重点研究虫草石斛。

(2) 石斛茎红外光谱多糖指纹吸收区都有特有的吸收峰, 可将四种石斛鉴别出来。

References

- [1] RAN Mao-xiong, ZHOU Hou-fang, WEI De-sheng, et al(冉懋雄, 周厚坊, 魏德生, 等). Identification of Dendrobium Varieties by Infrared Spectroscopy(基于红外光谱的石斛品种判别分析). Beijing: Science and Technical Documentation Press(北京: 科学技术文献出版社), 2002.
- [2] LI Jiang-ling, XIAO Xiao-he(李江陵, 肖小河). China Journal of Chinese Materia Medica(中国中药杂志), 1995, 20(1): 7.
- [3] LI Ying, SUN Zhuo-ran, LIU Yuan, et al(李莹, 孙卓然, 刘圆, 等). Journal of Southwest University for Nationalities Natural Science Edition(西南民族大学学报·自然科学版), 2009, 35(5): 1024.
- [4] Jiangsu New Medical College(江苏新医学院). The Dictionary of Chinese Medicine(中药大辞典). Beijing People's Publishing House(北京人民出版社), 1979. 586.
- [5] WANG Shi-lin, ZHENG Guang-zhi, HE Jing-bo, et al(王世林, 郑光植, 何静波, 等). Acta Botanica Yunnanica(云南植物研究), 1988, 10(4): 389.
- [6] LUO Qiu-lian, TANG Zhuan-hui, ZHANG Xue-feng, et al(罗秋莲, 唐专辉, 张雪凤, 等). Journal of Guangxi University · Nat. Sci. Ed. (广西大学学报·自然科学版), 2016, 41(6): 2060.
- [7] HUANG Min-quan, RUAN Jin-yue(黄民权, 阮金月). Journal of Chinese Medicinal Materials(中药材), 1997, 20(1): 32.
- [8] SUN Su-qin, ZHOU Qun, CHEN Jian-bo(孙素琴, 周群, 陈建波). Analysis of Traditional Chinese Medicine by Infrared Spectroscopy(中药红外光谱分析与鉴定). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2010. 26.
- [9] ZHOU Ye, ZHANG Qing-wei, LI Pei-fu, et al(周晔, 张庆伟, 李佩孚, 等). Chinese Journal of Chinese Meteria Medica(中国中药杂志), 2013, 38(19): 3309.
- [10] WANG Dai-fang, YU Gui-xin, ZHAO Ning-yi, et al(汪代芳, 俞桂新, 赵宁毅, 等). Chinese Traditional and Herbal Drugs(中草药), 2012, 43(8): 1492.
- [11] SONG Guang-qing, LIU Xin-min, WANG Qiong, et al(宋广青, 刘新民, 王琼, 等). Chinese Traditional and Herbal Drugs(中草药), 2014, 45(17): 2576.
- [12] WU Hu-qi, LUO Jian-ping(吴胡琦, 罗建平). Lishizhen Medicine and Materia Medica Research(时珍国医国药), 2010, 21(1): 208.
- [13] XU De-lin, CHU Shi-run, XIAO Shi-ji, et al(徐德林, 储士润, 肖世基, 等). Lishizhen Medicine and Materia Medica Research(时珍国医国药), 2016, 27(11): 2738.
- [14] JIN Xiao-li, YUAN He, SI Jin-ping, et al(金小丽, 苑鹤, 斯金平, 等). China Journal of Chinese Materia Medica(中国中药杂志), 2011, 36(16): 2176.
- [15] Zhao G, Kan J, Li Z, et al. Carbohydrate Polymers, 2005, 61(2): 125.
- [16] HUO Guang-hua, LI Lai-sheng, GAO Yin-yu(霍光华, 李来生, 高荫榆). Chemistry of Life(生命的化学), 2002, 22(2): 194.
- [17] ZHANG Wei-jie(张惟杰). Biochemical Research Technology of Complex Polysaccharides(复合多糖生化研究技术). Shanghai: Shanghai Science and Technology Publishing House(上海: 上海科学技术出版社), 1987. 126.
- [18] LIU Hui-fan, GUO Shuo-xuan, LIN Ying-yu, et al(刘祎帆, 郭烁璇, 林映好, 等). Modern Food Science and Technology(现代食品科技), 2021, 37(1): 308.

Comparison and Analysis of IR Spectra of Four Dendrobium Species

LI Jia-wang, LIU Yan, ZHANG De-qing, YANG Yong-an, ZHANG Chuan-yun, LI Lun, SI Min-zhen*

Institute of Spectrum Applied Technique, Chuxiong Normal University/Yunnan Key Laboratory University of Molecular Spectrum, Chuxiong 675000, China

Abstract In this paper, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) was used to compare the five dendrobium species' infrared absorption spectra of stem powder. The stem of Dendrobium is rich in saccharides. The saccharides of Dendrobium Officinale, Dendrobium Paxt and Dendrobium wardianum Warner are complex in composition. And the sugar units are mainly galactopyranose, grape pyranose, mannopyranose, arabinopyranose and xypyranose. The sugar components in the stem of Dendrobium strongylanthum Rehb. f. were simple. The sugar units were galactopyranose, grape pyranose and mannopyranose. Dendrobium wardianum Warner had the same chemical structure as Dendrobium strongylanthum Rehb. Dendrobium Officinale had the same chemical structure as Dendrobium devonianum Paxt. The species of Dendrobium could be identified by the characteristic absorption peak of the polysaccharide fingerprint absorption region.

Keywords Infrared spectroscopy; Dendrobium dry powder; Comparison and analysis; Antioxidation drugs

(Received Aug. 15, 2021; accepted Oct. 29, 2021)

* Corresponding author