

## 基于双指标分析法的新疆产罗布麻红外光谱指纹图谱研究

艾比拜罕·麦提如则<sup>1</sup>, 徐荣<sup>2</sup>, 李晓瑾<sup>1,3\*</sup>, 樊丛照<sup>3</sup>, 祁志勇<sup>3</sup>, 朱军<sup>3</sup>, 王果平<sup>3</sup>, 赵亚琴<sup>3</sup>

1. 新疆医科大学中医学院, 新疆 乌鲁木齐 830054
2. 中国医学科学院北京协和医学院药用植物研究所, 北京 100730
3. 新疆维吾尔自治区中药民族药研究所, 新疆 乌鲁木齐 830094

**摘要** 罗布麻作为新疆的特色常用药材, 主要用于肝阳眩晕、心悸失眠、浮肿尿少以及高血压、抑郁症的治疗。为保证临床用药安全稳定, 常用传统的四大鉴别方法和现代的色谱、波谱技术分析中药材的质量差异。采用傅里叶变换红外光谱(FTIR)法对收集的17份新疆不同产地罗布麻药材进行分析, 红外光谱扫描范围为 $4\ 000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ , 二阶导数范围为 $1\ 800\sim 600\text{ cm}^{-1}$ , 得到图谱后进行图谱解析; 采用谱带较密集的指纹区( $1\ 800\sim 400\text{ cm}^{-1}$ )计算红外光谱图的相关系数; 然后结合红外光谱吸收峰系统聚类、共有峰率和变异峰率双指标序列分析法对不同产地罗布麻药材的红外指纹图谱进行分类和异同点比较。结果表明, 不同产地罗布麻药材红外光谱的峰形、峰位相似, 在 $3\ 336, 2\ 920, 1\ 443, 1\ 375, 1\ 247, 1\ 103, 1\ 070, 833$ 和 $601\text{ cm}^{-1}$ 附近均有吸收, 在 $1\ 103, 1\ 070$ 和 $1\ 656\sim 1\ 609\text{ cm}^{-1}$ 处均存在特征宽强峰。 $892$ 和 $717\text{ cm}^{-1}$ 处为 $\text{CO}_3^{2-}$ 振动峰, 并且仅克拉玛依独山子区药材S4和产地相邻的乌苏市甘家湖保护区药材S5出现此吸收峰, 推测与土壤盐碱化程度高有关。除了S5, 其余16批罗布麻药材的相似系数均大于0.960, 整体相似度较高, 说明不同产地罗布麻药材具有一定的相似性。经求导, 发现二阶导数光谱的峰形仍具有较大的相似性, 但在 $1\ 444\sim 1\ 738$ 和 $833\sim 1\ 030\text{ cm}^{-1}$ 范围内峰数明显增加。采用SPSS 21.0软件以各药材吸收波数为变量进行聚类分析, S9与S14, S2与S10, S3与S8, S12与S13最先聚为一类; 当欧式距离为15时, 可将所有药材样品分为四类, 即在 $1\ 615\text{ cm}^{-1}$ 处有吸收峰的药材为一类, 在 $1\ 646\text{ cm}^{-1}$ 处有吸收峰的药材为一类,  $1\ 646$ 和 $1\ 615\text{ cm}^{-1}$ 处均有吸收峰的药材S1为一类, 在 $2\ 962\text{ cm}^{-1}$ 处有吸收的药材S5为一类; 当欧式距离为20时, 可将药材分为S5和其他药材两大类。双指标序列法结果显示, S9;S14, S2;S10, S3;S8和S12;S13序列共有峰率为100%, 罗布麻药材样品总体共有峰率 $\geq 61.1\%$ , 变异峰率 $\leq 53.8\%$ , 认为未表现出明显的产地差异性。红外光谱相关系数分析、聚类分析和双指标序列分析结果相互补充和印证, 说明该方法可靠有效, 可从不同角度分析评价罗布麻药材产地差异, 为保证药材质量的稳定可控提供参考。

**关键词** 罗布麻; 傅里叶变换红外光谱; 相关系数; 聚类; 双指标序列

**中图分类号:** O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)03-0757-07

### 引言

罗布麻是药食兼用、可保护生态和极具开发潜力的药用植物资源, 因罗布泊而得名, 以新疆地区的野生资源蕴藏量最为丰富。《中华人民共和国药典》记载罗布麻叶(*Apocyniveneti Folium*)为夹竹桃科植物罗布麻 *Apocynumvenetum* L. 的干燥叶, 有平肝安神、清热利水功效, 主要用于治疗肝阳眩晕、心悸失眠、浮肿尿少, 并对高血压、抑郁症有良好

的治疗效果<sup>[1]</sup>。现代药理学研究表明, 罗布麻具有抗氧化、抗糖尿病、抗癌、治疗心血管疾病、保肝和抑菌等活性<sup>[2-5]</sup>。罗布麻药材中含有黄酮、苯丙素、多糖、萜类、有机酸和香豆素等化学成分。罗布麻在新疆分布较广, 主要分布在阿勒泰、和田、博乐、塔什库尔干、玛纳斯和塔城等地区<sup>[6]</sup>, 阿勒泰地区存在大面积的种植区域<sup>[7]</sup>。本研究采收的17批药材均来自以上产地, 来源广泛且具有代表性。为保证临床用药的安全稳定, 已有文献采用传统的来源、性状、显微、理化鉴别和现代色谱、波谱技术结合化学计量学方法评价了罗布

收稿日期: 2021-02-16, 修订日期: 2021-04-30

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFF0211005), 新疆维吾尔自治区重大科技专项项目(2016A03006)资助

作者简介: 艾比拜罕·麦提如则, 女, 1996年生, 新疆医科大学中医学院硕士研究生 e-mail: 2629770741@qq.com

\* 通讯作者 e-mail: xjlxj@126.com

麻药材的质量<sup>[8-9]</sup>,但结合傅里叶变换红外光谱(FTIR)和双指标序列分析法分析罗布麻药材质量差异的研究未见报道。

当有机物分子振动频率与照射的红外区域电磁波频率一致时,分子中的化学键或官能团发生吸收,用红外光谱可记录这些化学键或官能团不同的吸收频率曲线。红外光谱法分析速度快,信噪比高,样品用量少,因此广泛应用于鉴定、分子结构测定和定性定量研究中。双指标序列法采用两个药材共有峰和相对于共有峰存在的非共有吸收峰表示这两个药材之间的异同程度。每个药材建立一个双指标空间,共有峰率和变异峰率(非共有峰率)是两个相互独立的指标,这种二维度鉴别较聚类分析和相关系数分析丰富了鉴别信息,能够互相证明分析方法是否适用。本研究采用红外光谱相似系数,结合系统聚类分析和能够多维鉴别的双指标序列分析法对收集的新疆罗布麻药材红外指纹图谱进行了分析,旨在为分析评价罗布麻药材质量差异提供参考依据。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

Spectrum two 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 Perkin Elmer 公司);YP-2 压片机(上海山岳科学仪器有限公司);AB265-S(1/10 万)电子天平(瑞士梅特勒-托利多公司);玛瑙研钵;KBr 光谱纯(北京化学试剂公司)。

### 1.2 样品

17 批药材于 2019 年 7 月上旬采收,除去杂质后阴干;样品来源于罗布麻在新疆的所有分布产区,并将同一产地的所有样品混合后分成 3 个重复,使药材取样均匀且具有代表性。所有样品经新疆维吾尔自治区中药民族药研究所王果平研究员鉴定,为罗布麻 *Apocynum venetum* L. 的干燥叶。药材信息见表 1。

表 1 药材信息

Table 1 Information of medicinal materials

编号	供试品来源	编号	供试品来源
S1	阿勒泰阿拉哈克乡	S10	阿勒泰小东沟区
S2	阿勒泰阿拉哈克乡	S11	阿勒泰阿拉哈克乡
S3	阿勒泰红岗区	S12	阿勒泰阿拉哈克乡
S4	克拉玛依独山子区	S13	阿勒泰阿拉哈克乡
S5	乌苏市甘家湖保护区	S14	阿勒泰阿拉哈克乡
S6	昌吉玛纳斯湿地公园	S15	阿勒泰阿拉哈克乡
S7	塔什库尔干县	S16	新特药房
S8	阿勒泰盐湖区	S17	博乐 81 团
S9	塔城托里县		

### 1.3 方法

#### 1.3.1 样品的制备

样品充分干燥并粉碎过 200 目筛,取 2.0 mg 样品粉末放入研钵,再放入 200 mg KBr 粉末混匀研磨至无明显颗粒,转移到模具中,20 MPa 下经 1 min 压成近透明薄片。

#### 1.3.2 光谱测定

室内温度保持在 20 ℃ 左右,湿度保持在 30% 以下;光

谱范围 4 000~400  $\text{cm}^{-1}$ ,分辨率为 4  $\text{cm}^{-1}$ ,累计扫描 16 次,扫描时实时扣除  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$  的干扰。以溴化钾为背景,每个样品重复 3 次。

#### 1.3.3 数据处理

每个样品获得的 3 幅红外光谱图,进行加和运算取其平均图谱作为该样品的红外光谱图。得到图谱后采用 Spectrum 10.4.2 软件进行基线自动校正,13 点平滑,吸光度归一化为 1.3。二阶导数谱范围为 1 800~600  $\text{cm}^{-1}$ 。用 Spectrum 10.4.2 软件中的 compare 软件,以 S1 为设置参比,计算红外光谱图谱带较密集的指纹区(1 800~400  $\text{cm}^{-1}$ )的相关系数。采用 SPSS 21.0 软件进行系统聚类分析,采用各个药材的吸收波数分别计算药材之间共有峰率和变异峰率并进行分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 方法学考察

#### 2.1.1 精密度试验

取同一样品片(S1)连续测定 5 次,计算红外光谱图之间的相关系数。结果,所得红外图谱一致,相关系数分别为 1.000 0, 0.999 9, 0.999 9, 0.999 9, 0.999 9,  $\text{RSD}=5.50 \times 10^{-5}$ 。

#### 2.1.2 稳定性试验

取同一样品片(S1)放入真空干燥器内保存,每隔 1 h 测定 1 次,计算 5 h 内所得红外光谱图之间的相关系数。结果,图谱间相关系数分别为 1.000 0, 0.999 9, 0.999 7, 0.999 8, 0.999 6,  $\text{RSD}=1.58 \times 10^{-4}$ 。

#### 2.1.3 重复性试验

取同一样品(S1)粉末 5 份,称量,分别压片测定,计算红外光谱图之间的相关系数。结果,图谱间相关系数分别为 1.000 0, 0.999 4, 0.996 0, 0.996 0, 0.997 9,  $\text{RSD}=1.87 \times 10^{-3}$ 。

### 2.2 罗布麻药材的红外指纹图谱分析

17 批罗布麻药材的 FTIR 图谱见图 1,纵坐标为吸光度(Absorbance)。由图可知,罗布麻药材红外光谱的峰形、峰位相似,在 3 336, 2 920, 1 443, 1 375, 1 247, 1 103, 1 070, 833 和 601  $\text{cm}^{-1}$  附近均有吸收,说明不同产地罗布麻药材化学组成具有相似性。3 336  $\text{cm}^{-1}$  处有宽而强的吸收峰为 O—H 键伸缩振动,2 920 和 2 853  $\text{cm}^{-1}$  处为亚甲基 C—H 键伸缩振动,属于罗布麻中黄酮类和糖(苷)类物质的伸缩振动;1 735  $\text{cm}^{-1}$  附近有中等强度环羰基伸缩振动谱带,为 C=O 的伸缩振动吸收峰,属于羧酸类和挥发油物质的伸缩振动;1 646 和 1 615  $\text{cm}^{-1}$  附近为苯环上 C—H 伸缩振动,1 546 和 1 443  $\text{cm}^{-1}$  为苯环骨架 C=C 伸缩振动谱带,与罗布麻药材所含的黄酮类和芳香族化合物有关<sup>[10]</sup>;1 375 和 1 320  $\text{cm}^{-1}$  处为甲基 C—H 键面内弯曲振动,1 247  $\text{cm}^{-1}$  处为醇、酚及氨基酸物质 O—H 键面内弯曲振动吸收峰<sup>[11-12]</sup>;1 103 和 1 070  $\text{cm}^{-1}$  处均存在特征宽强峰<sup>[13]</sup>,为糖及糖苷类物质 C—O 伸缩振动吸收峰,与 1 656~1 609  $\text{cm}^{-1}$  范围内存在的一个或两个吸收峰,峰强和峰宽与其相似,分析认为

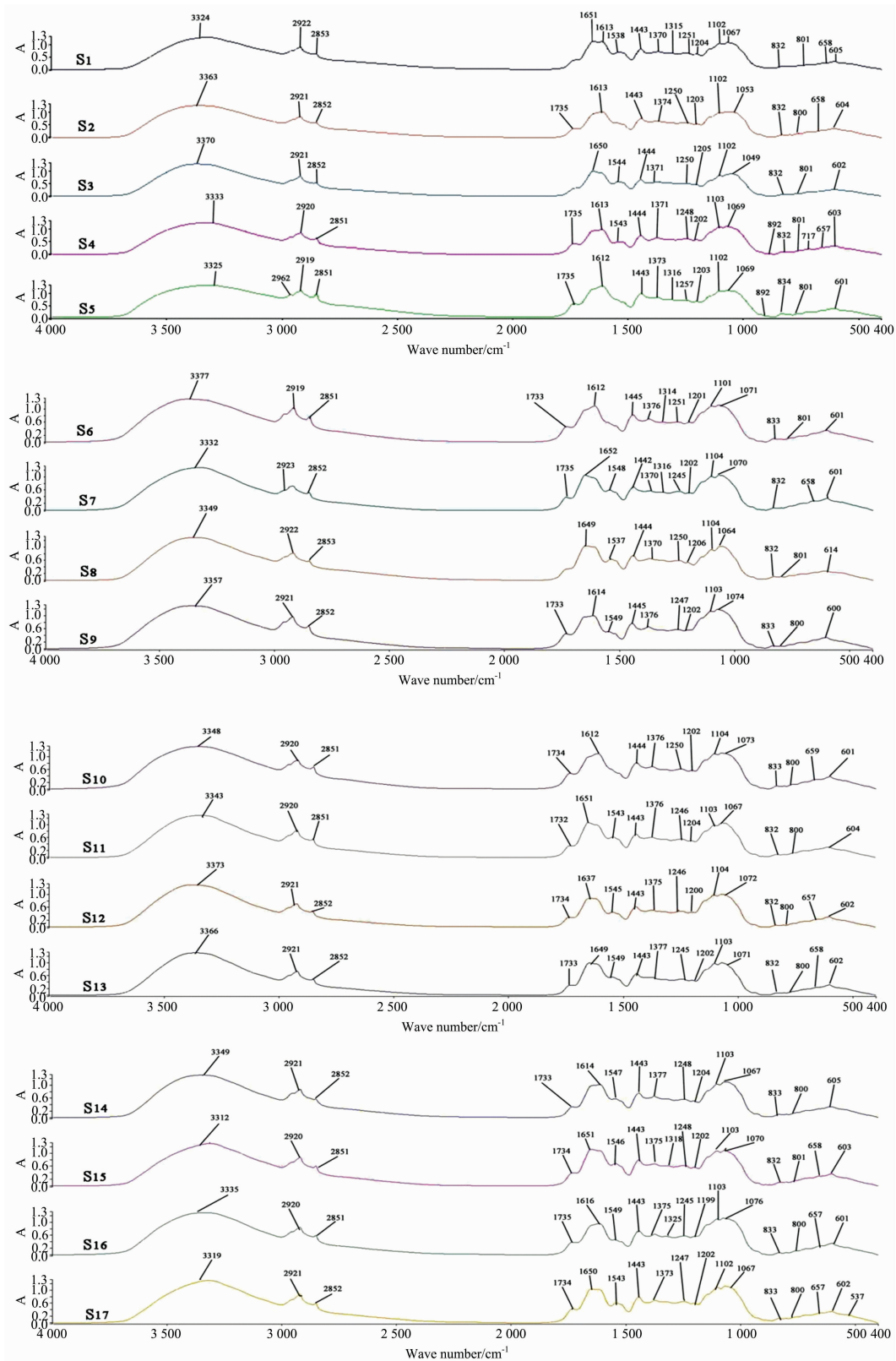


图 1 不同产地(S1—S17)罗布麻药材的红外光谱图

Fig. 1 FTIR spectra of *A. venetum* samples from different regions (S1—S17)

1 656~1 609  $\text{cm}^{-1}$ 处吸收峰可作为鉴别罗布麻与其他药材的参考依据之一。892  $\text{cm}^{-1}$ 附近为碳酸钙盐分子面外变形振动

峰，717  $\text{cm}^{-1}$ 附近为 C—O 面内变形振动峰，并且仅在克拉玛依玛独山子区药材 S4 和产地相邻的乌苏市甘家湖保护区药

材 S5 出现此吸收峰,与钙土盐碱化程度有关<sup>[14]</sup>。833 和 801  $\text{cm}^{-1}$  处属多糖及糖环 C—H 变形振动峰,657  $\text{cm}^{-1}$  处属醇和酚 O—H 面外弯曲振动峰,601 和 535  $\text{cm}^{-1}$  处分别属于黄酮类物质 C—C 伸缩振动峰和 C—H 面外弯曲振动峰。compare 软件计算相关系数,发现除了 S5,其余 16 批罗布麻药材的相关系数均大于 0.960,整体相似度较高。

### 2.3 罗布麻药材的二阶导数红外光谱谱分析

为了获得更多细微的差异信息,在一维红外指纹图谱的基础上建立了二阶导数光谱,见图 2(S1—S17),纵坐标为

$10^{-3}$  A。由图 2 可知,罗布麻药材二阶导数光谱的峰形仍具有较大的相似性,但在 1 444~1 738 和 833~1 030  $\text{cm}^{-1}$  范围内峰数明显增加。1 634  $\text{cm}^{-1}$  处为酚羟基芳环的骨架伸缩振动峰,1 149,1 125 和 1 028  $\text{cm}^{-1}$  附近为糖类的特征吸收峰,950,921 和 730  $\text{cm}^{-1}$  处为糖环振动特征吸收峰,都进一步提示罗布麻中含有糖(苷)类化合物<sup>[15-16]</sup>。1 414 和 617~889  $\text{cm}^{-1}$  范围为苯环取代基类的 C—H 面外弯曲振动的特征峰<sup>[17]</sup>,不同产地样品特征峰强弱的差异可能与其黄酮类和芳香族化合物含量存在差异有关。

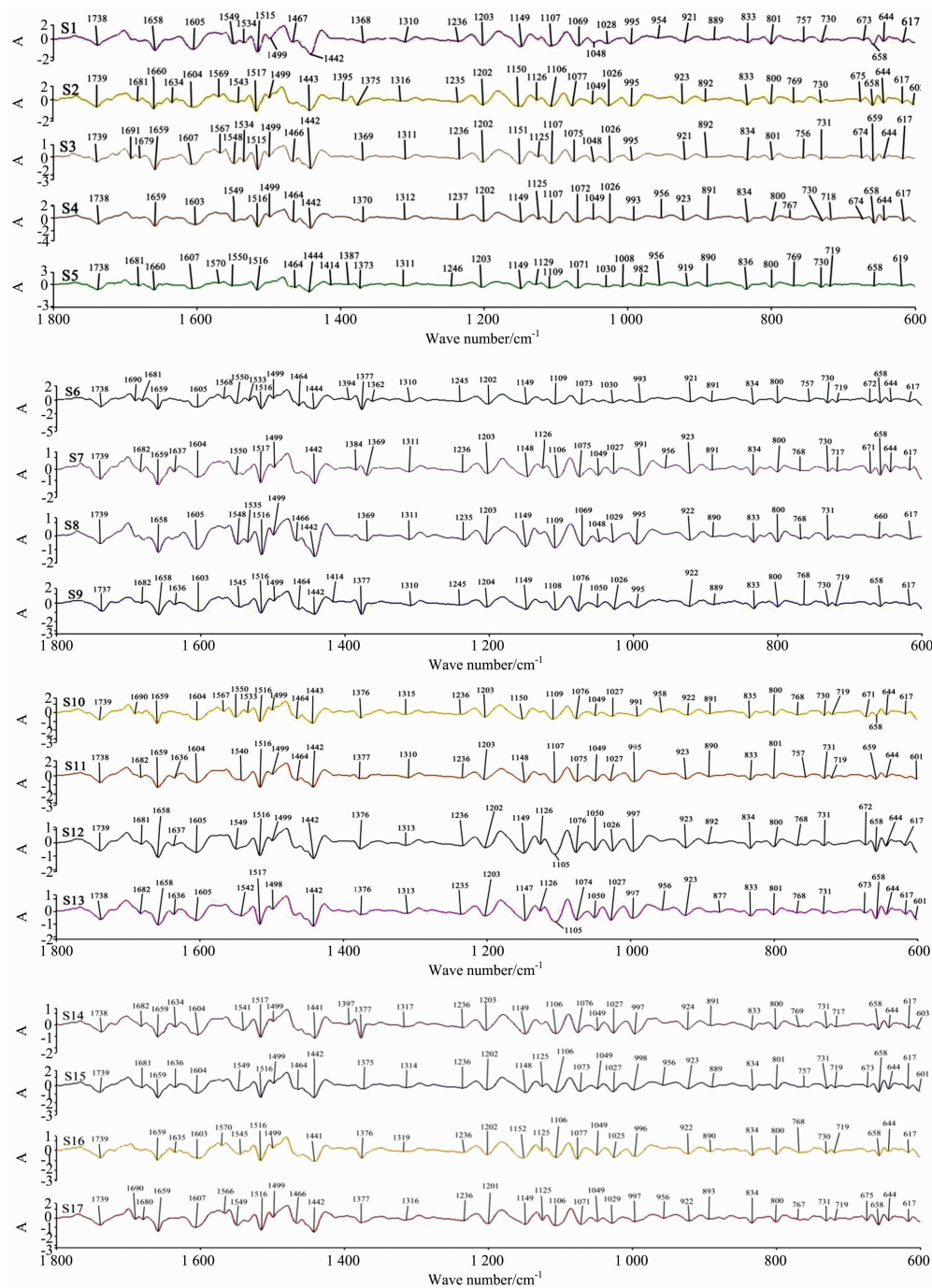


图 2 不同产地罗布麻药材(S1—S17)的二阶导数光谱图

Fig. 2 Secondary derivative spectra of *A. venetum* samples from different regions (S1—S17)

## 2.4 聚类分析

将17批罗布麻药材的吸收峰波数导入SPSS 21.0统计学软件,采用平均联接(组间)法,以欧式距离平方(SED)为测度进行聚类分析,见图3。结果表明,S9与S14,S2与S10,S3与S8,S12与S13最先聚为一类,说明这些药材内部分子结构较相似;当欧式距离为15时,可将药材分为四大类,即在 $1\ 615\ \text{cm}^{-1}$ 处有吸收峰的药材为一类,在 $1\ 646\ \text{cm}^{-1}$ 处有吸收峰的药材为一类, $1\ 646$ 和 $1\ 615\ \text{cm}^{-1}$ 处均有吸收峰的药材S1为一类,在 $2\ 962\ \text{cm}^{-1}$ 处唯有吸收的药材S5为一类;当欧式距离为20时,可将药材分为S5和其他药材两大类。分类结果与相关系数结果一致,波数相似性高样品聚在一起,说明欧式距离较近的药材之间化学成分的种类和含量也比较接近。

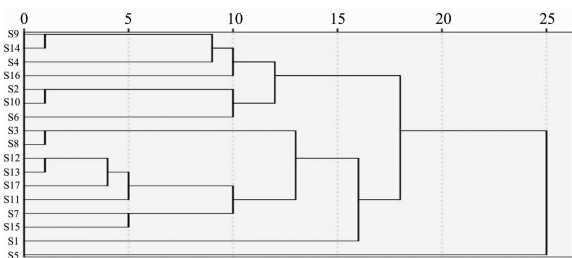


图3 不同产地罗布麻药材聚类分析结果

Fig. 3 Cluster analysis results of *A. venetum* samples from different regions

## 2.5 建立共有峰率和变异峰率双指标序列

### 2.5.1 共有峰的确定方法

对于一组吸收峰,若组内吸收峰的波数最大差值小于该组峰与其相邻组之间的平均波数之差,确定该组峰是一组共有峰。如 $1\ 102, 1\ 102, 1\ 102, 1\ 103, 1\ 102, 1\ 101, 1\ 104, 1\ 104, 1\ 103, 1\ 104, 1\ 103, 1\ 104, 1\ 103, 1\ 103, 1\ 103$ 和 $1\ 102\ \text{cm}^{-1}$ ,该组峰平均波数为 $1\ 103\ \text{cm}^{-1}$ ,该组内最大波数差为 $2\ \text{cm}^{-1}$ ;该组峰前后相邻组峰的平均波数值分别为 $1\ 202$ 和 $1\ 068\ \text{cm}^{-1}$ ,与其前后相邻组峰的平均波数值差分别是 $99$ 和 $35\ \text{cm}^{-1}$ ,明显大于组内最大波数差 $2\ \text{cm}^{-1}$ ,可判断该组峰是共有峰。

### 2.5.2 罗布麻药材红外指纹图谱共有峰率和变异峰率双指标序列

根据共有峰率公式 $P = N_g/N_d \times 100\%$ (其中 $N_g$ 为共有峰数, $N_d$ 为独立峰数)和变异峰率公式 $P_{va} = n_a/N_g \times 100\%$ , $P_{vb} = n_b/N_g \times 100\%$ (其中 $n_a$ 和 $n_b$ 分别为图谱a和b中相对于共有峰存在的非共有峰数),计算红外光谱指纹图谱共有峰率和变异(非共有)峰率<sup>[18]</sup>。建立不同产地罗布麻药材红外光谱指纹图谱双指标分析序列后,根据共有峰率 $P$ 和变异峰率 $P_{va}$ , $P_{vb}$ 大小对双指标序列结果进行近似对、近似组划分,从而判断药材间异同程度。

A组 S2:S10(100; 0,0), S3:S8(100; 0,0), S9:S14(100; 0,0), S12:S13(100; 0,0)

B组 S1:S11(94.9; 21.4,7.1), S1:S15 S16(88.9; 6.3, 6.3), S2:S6 S9 S14(87.5; 7.1,7.1), S2:S16(87.5; 0, 14.3), S3:S12 S13(87.5; 0,14.3), S5:S6(88.2; 13.3,0), S6:S5 S16(88.2; 0,13.3), S6:S2 S9 S10 S14(87.5; 7.1, 7.1), S7:S15(94.1; 0,6.3), S7:S12 S13(88.2; 6.7,6.7), S8:S11 S13(93.3; 0,7.1), S8:S12(87.5; 0,14.3), S9:S16(88.2; 0,13.3), S9:S2 S6 S10 S11(87.5; 7.1,7.1), S10:S16(88.2; 0,13.3), S10:S6 S9 S14(87.5; 7.1,7.1), S11:S12 S13(93.8; 0,6.7), S11:S15 S16(88.2; 0,13.3), S11:S9 S14(87.5; 7.1,7.1), S12:S15 S16(94.1; 0,6.3), S12:S11(93.8; 6.7,0), S12:S7(88.2; 6.7,6.7), S12:S3 S8(87.5,14.3,0), S13:S15 S16(94.1; 0,6.3), S13:S11(93.8; 6.7,0), S13:S8(93.3; 7.1,0), S13:S7(88.2; 6.7, 6.7), S13:S3(87.5,14.3,0), S14:S2 S6 S10 S11(87.5; 7.1,7.1), S15:S7 S12 S13(94.1; 6.3,0), S15:S1 S16(88.9; 6.3,6.3), S15:S11(88.2; 13.3,0), S16:S12 S13(94.1; 6.3,0), S16:S1 S15(88.9; 6.3,6.3), S16:S6 S9 S10 S11(88.2; 13.3,0), S16:S2(87.5; 14.3,0)

C组 S11:S3(61.9; 53.8,7.7), S11:S17(66.7; 7.1, 42.9), S5:S3 S8(63.2; 41.7, 16.7)

其中S1:S11(94.9; 21.4,7.1)表示S1和S11的共有峰率为94.9%,S1中相对于共有峰的非共有峰率(变异峰率)为21.4%,S11中相对于共有峰的非共有峰率为7.1%。S2:S6 S9 S14(87.5; 7.1,7.1)表示S2与S6,S9和S14分别计算出来的共有峰率均为77.8%,S1变异峰率为7.1%,S6,S9和S14分别计算出来的变异峰率均为7.1%。在A组中S2:S10,S3:S8,S9:S14和S12:S13序列共有峰率为100%,说明药材内部信息高度一致。B组序列共有峰率相对较高,而C组序列变异峰率达53.8%,分析认为未表现出明显的产地差异性。

## 3 结论

建立了新疆不同产地罗布麻药材的指纹图谱,其中各药材红外光谱的峰形、峰位相似。一维红外光谱与二阶导数分析方法相结合,获得不同产地罗布麻药材的化学成分结构信息,证明该鉴定方法在药材鉴别上具有可行性。本实验所采用的红外光谱法简便灵敏,检测出液相实验中直接检测不到的钙盐离子。指纹图谱强调整体性,红外光谱相关系数考察样品之间的相似性,两种分析结果均说明不同产地罗布麻药材具有一定的相似性。聚类分析将波数相似程度大的药材聚为一类,结果与相关系数一致。共有峰率和变异峰率双指标序列法分别根据相似性和差异性两个方面对各药材间的关系进行整体评价。红外光谱相关系数分析、聚类分析和双指标序列分析结果相互补充和印证,可为今后新疆罗布麻药材质量评价体系的建立提供参考。

## References

- [ 1 ] Chinese Pharmacopoeia Commission(国家药典委员会). Pharmacopoeia of the People's Republic of China(中华人民共和国药典). Beijing: China Medical Science and Technology Press(北京: 中国医药科技出版社), 2020, 220.
- [ 2 ] Claudia Dadea, Hana Dejmekova, Matteo Scampicchio, et al. Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly, 2019, 150(3): 451.
- [ 3 ] Huang Szu-ping, Ho Tzu-ming, Yang Chih-wen, et al. Nutrients, 2017, 9(9): 948.
- [ 4 ] QIN Mei-song, YU Hao, ZHANG Xiao-lin, et al.(秦梅颂, 俞浩, 张孝林, 等). Traditional Chinese Drug Research and Clinical Pharmacology(中药新药与临床药理), 2021, 31(5): 576.
- [ 5 ] Zhang Wei, Dong Zheng, Chang Xiujuan, et al. Journal of Physiology and Biochemistry, 2018, 74(2): 301.
- [ 6 ] The Editorial Committee of Flora Reipublicae Popularis Sinicae(中国科学院《中国植物志》编委会). Flora of China(中国植物志). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 1977, 157.
- [ 7 ] JIN Yan-ping, ZHAO Zheng-bo, CHEN Xiao-yan(金燕平, 赵正波, 陈小燕). Anhui Agricultural Science Bulletin(安徽农学通报), 2014, 20(9): 59.
- [ 8 ] YANG Jian-xin, LI Feng, LI Mu-chun(杨建昕, 李峰, 李暮春). Shandong Journal of Traditional Chinese Medicine(山东中医杂志), 2017, 36(9): 798.
- [ 9 ] CHEN Shuai, WANG Liang, QI Rong-rong, et al(陈帅, 王亮, 齐绒绒, 等). Chinese Traditional Patent Medicine(中成药), 2020, 42(12): 3211.
- [ 10 ] LI Shi-wen-mei, TAO Ai-en, ZHAO Fei-ya, et al(黎氏文梅, 陶爱恩, 赵飞亚, 等). Chinese Traditional and Herbal Drugs(中草药), 2019, 50(12): 2983.
- [ 11 ] GU Zhi-rong, MA Tian-xiang, SUN Lan-ping, et al(顾志荣, 马天翔, 孙岚萍, 等). Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae(中国实验方剂学杂志), 2019, 25(22): 159.
- [ 12 ] WANG Qin-qin, SHEN Tao, ZUO Zhi-tian, et al(王琴琴, 沈涛, 左智天, 等). China Journal of Chinese Materia Medica(中国中药杂志), 2018, 43(6): 1162.
- [ 13 ] SUN Su-qin, ZHOU Qun, QIN Zhu(孙素琴, 周群, 秦竹). Atlas of Two-Dimensional Correlation Infrared Spectroscopy for Traditional Chinese Medicine Identification(中药二维相关红外光谱鉴定图集). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2003. 187.
- [ 14 ] ZHANG Bin, XIAO Xiao, HAN Yun-jiao, et al(张彬, 肖霄, 韩芸娇, 等). Inorganic Chemicals Industry(无机盐工业), 2021, 53(1): 97.
- [ 15 ] ZHANG Chun-hui, LIU Xi-jing, ZHANG Rong, et al(张春晖, 刘西京, 章蓉, 等). Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学), 2021, 38(3): 271.
- [ 16 ] SI Yu-rou, GAO Yun, XIE Mei-ying, et al(司雨柔, 高韵, 解玫莹, 等). Chemical Reagents(化学试剂), 2021, 43(2): 210.
- [ 17 ] LI Wen-xia, WANG Xiu-zhen, PEI Yuan-yuan, et al(李雯霞, 王秀真, 裴圆圆, 等). Asia-Pacific Traditional Medicine(亚太传统医药), 2020, 16(12): 36.
- [ 18 ] YANG Xin-zhou(杨新周). Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae(中国实验方剂学杂志), 2016, 22(20): 43.

## Study on Infrared Spectrum Fingerprint of *Apocynumvenetum* L. in Xinjiang Based on Double Index Analysis

AIBIBAIHAN Maturzi<sup>1</sup>, XU Rong<sup>2</sup>, LI Xiao-jin<sup>1, 3\*</sup>, FAN Cong-zhao<sup>3</sup>, QI Zhi-yong<sup>3</sup>, ZHU Jun<sup>3</sup>, WANG Guo-ping<sup>3</sup>, ZHAO Ya-qin<sup>3</sup>

1. Traditional Chinese Medicine Institute, Xinjiang Medical University, Urumqi 830054, China

2. Institute of Medicinal Plants, Peking Union Medical College, Chinese Academy of Medical Sciences, Beijing 100730, China

3. Institute of Traditional Chinese Medicine and National Medicine of Xinjiang Uyghur Autonomous Region, Urumqi 830094, China

**Abstract** *Apocynum venetum* L. was a commonly used medicinal material in Xinjiang, mainly used for hepatic yang vertigo, palpitation and insomnia, oedema and oliourine, and it also had a good therapeutic effect on hypertension and depression. In order to ensure safety and stability of clinical medication, four traditional identification methods and modern chromatographic and spectral techniques were commonly used to identify the quality differences of Chinese medicinal materials. In this study, 17 batches of *A. venetum* collected from different regions in Xinjiang were analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The range of infrared spectrum was  $4\ 000\sim 400\ \text{cm}^{-1}$ , the range of secondary derivative spectra was  $1\ 800\sim 600\ \text{cm}^{-1}$ . After obtaining these fingerprints, the correlation coefficients were calculated by using the fingerprint spectrum ( $1\ 800\sim 400\ \text{cm}^{-1}$ ) with dense spectral bands. Then, the infrared fingerprints of *A. venetum* from different habitats were classified and compared by combining the infrared spectral absorption peak system clustering, the common peak rate and the variation peak rate double index sequence analysis. The results showed that the infrared spectra of *A. venetum* from different regions in Xinjiang were similar in shape and position of peaks, and all of them had absorption in wavenumber of  $3\ 336, 2\ 920, 1\ 443, 1\ 375, 1\ 247, 1\ 103, 1\ 070, 833$  and  $601\ \text{cm}^{-1}$ . There were characteristic and strong peaks at  $1\ 103, 1\ 070$  and  $1\ 656\sim 1\ 609\ \text{cm}^{-1}$ . And the  $\text{CO}_3^{2-}$  vibration peaks in  $892$  and  $717\ \text{cm}^{-1}$  only appeared in S4 from Karamay Dushanzi District and S5 in Wusu Ganjiahu nature reserve, which was related to the high degree of soil salinization. Except S5, the correlation coefficient of the other 16 batches of medicinal materials was higher than  $0.960$ , indicating that *A. venetum* from different origins had a certain similarities. It was found that the peaks of the second derivative spectra were similar, but the number of peaks increases obviously in the range of  $1\ 444\sim 1\ 738$  and  $833\sim 1\ 030\ \text{cm}^{-1}$ . SPSS 21.0 software was used to conduct cluster analysis with the absorption wave number of each medicinal material as the variable. S9 and S14, S2 and S10, S3 and S8, S12 and S13 were first clustered into one class; when the Euclidean distance was 15, the medicinal materials were divided into four categories: the medicinal materials with absorption peaks at  $1\ 615\ \text{cm}^{-1}$ , the medicinal materials with absorption peaks at  $1\ 646\ \text{cm}^{-1}$ , S1 with absorption peaks at  $1\ 646$  and  $1\ 615\ \text{cm}^{-1}$ , and only S5 with absorption peaks at  $2\ 962\ \text{cm}^{-1}$  in all materials. When the European distance was 20, the medicinal materials were divided into S5 and other medicinal materials. The results of the double index sequence method showed that the common peak ratios of S9:S14, S2:S10, S3:S8 and S12:S13 were  $100\%$ , and the common peak ratios of *A. venetum* were  $\geq 61.1\%$ , and the variation peak ratios were  $\leq 53.8\%$ , it was considered that there was no obvious origin difference. The results of correlation coefficient analysis, cluster analysis and double index sequence analysis was complementary and verified, it indicated that these methods were reliable and effective, which can analyze and evaluate the *A. venetum* samples from different perspectives to provide a reference for ensuring the stability and controllability of medicinal materials.

**Keywords** *Apocynumvenetum* L.; Fourier transform infrared spectral fingerprint; Correlation coefficient; Cluster analysis; Double index sequence analysis

(Received Feb. 16, 2021; accepted Apr. 30, 2021)

\* Corresponding author