

基于化学计量学方法的不同产地荒漠肉苁蓉红外光谱分析

侯建华^{1,2}, 王 劼^{1,2}, 时 玮³, 周玉碧^{1*}

¹中国科学院西北高原生物研究所 中国科学院藏药研究重点实验室 青海省青藏高原特色生物资源研究重点实验室, 西宁 810008;

²中国科学院大学, 北京 100049; ³ 西宁市文化公园, 西宁 810008

摘要: 本文采用傅里叶变换中红外光谱技术结合化学计量学方法对荒漠肉苁蓉进行了产地鉴别研究。通过中红外光谱技术对新疆、内蒙古、青海和哈萨克斯坦四个产地的荒漠肉苁蓉进行了中红外光谱测定, 获得荒漠肉苁蓉的中红外光谱特征; 通过谱峰归属发现, 荒漠肉苁蓉中含有苯乙醇苷、黄酮类和糖苷类等成分; 相似度评价方法能够对内蒙古和哈萨克斯坦样品有较好的区分效果; 通过双指标序列(共有峰率和变异峰率)分析发现, 产地对荒漠肉苁蓉的品质有一定的影响; 主成分分析能够将不同产地的样品聚为相对独立的类群, 实现了荒漠肉苁蓉的产地鉴别需求。

关键词: 荒漠肉苁蓉; 不同产地; 中红外光谱; 双指标序列; 主成分分析

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-6880(2021) Suppl-0046-10

DOI: 10.16333/j.1001-6880.2021.S.007

Infrared spectroscopy analysis of *Cistanche deserticola* in different producing areas based on chemometric method

HOU Jian-hua^{1,2}, WANG Jie^{1,2}, SHI Wei³, ZHOU Yu-bi^{1*}

¹ CAS Key Laboratory of Tibetan Medicine Research and Qinghai Key Laboratory of Qinghai-Tibet Plateau Biological Resources, Northwest Institute of Plateau Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China;

² Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

³ Xining Cultural Park, Xining 810008, China

Abstract: In this paper, Fourier transform mid-infrared spectroscopy and chemometric methods were used to identify the origin of *Cistanche deserticola*. The mid-infrared spectroscopy of the *C. deserticola* from Xinjiang, Inner Mongolia, Qinghai and Kazakhstan was carried out by mid-infrared spectroscopy technology, and the characteristics of the *C. deserticola* were obtained. Through the assignment of spectral peaks, it was found that the *C. deserticola* contained phenethanol glycosides, flavonoids and glycosides. The similarity evaluation method could distinguish the samples from Inner Mongolia and Kazakhstan. Through the analysis of double index sequence (shared peak rate and variable peak rate), it was found that the production area had a certain influence on the quality of *C. deserticola*. Component analysis could group samples from different producing areas into relatively independent groups, fulfilling the demand for identification of the origin of *C. deserticola*.

Key words: *Cistanche deserticola*; different producing areas; mid-infrared spectrum; dual index sequence; principal component analysis

荒漠肉苁蓉(*Cistanche deserticola* Ma)为列当科肉苁蓉属植物,是我国传统名贵的中药材,具有补肾阳、益精血、润肠通便等功效^[1]。现代药理研究表明,荒漠肉苁蓉具有提高性功能、抗衰老痴呆症和帕

金森病、提高学习记忆能力、抗衰老、抗疲劳、保肝等多方面的作用^[2-4]。荒漠肉苁蓉的质量受其化学成分与含量的影响,而荒漠肉苁蓉的化学成分种类与含量和荒漠肉苁蓉的产地来源、栽培方式和生长年限等因素密切相关^[5-7]。在我国,荒漠肉苁蓉主要分布在内蒙古自治区、新疆维吾尔自治区、甘肃省、宁夏回族自治区等地区,不同产地荒漠肉苁蓉的质量和营养价值存在较大的差异^[8-10]。

收稿日期: 2021-01-18 接受日期: 2021-03-25

基金项目: 内蒙古自治区科技创新引导项目(KCM2018046); 青海省重点研发与计划转化(2019-SF-171); 青海省重点实验室发展建设专项(2017-ZJ-Y10)

* 通信作者 Tel: 86-015209781442; E-mail: ybzhou@nwipb.cas.cn

红外光谱是物质中分子的吸收光谱,能反映样品的化学成分信息,不同中药的化学成分不同,其红外光谱也不同,并具有相应的指纹特征^[11]。红外光谱具有操作简便、快速稳定、全息分析和对样品无损伤等优点,现已广泛用于中药材质量控制和化学成分分析等领域^[12,13]。本文通过中红外光谱技术对不同产地的荒漠肉苁蓉进行光谱测定,阐明不同产地样品的中红外光谱特征,并结合多种化学计量学方法对不同产地荒漠肉苁蓉进行对比分析,以期为

荒漠肉苁蓉提供一种快速、准确的中红外鉴别方法。

1 材料与方法

1.1 样品的采集

荒漠肉苁蓉采集于新疆、内蒙古、青海和哈萨克斯坦地区,采集过程中记录其地理位置和生境等参数。原植物样品经甘肃农业大学孙学刚教授鉴定为列当科肉苁蓉属植物荒漠肉苁蓉(*Cistanche deserticola* Ma),样品信息如表1所示。

表1 荒漠肉苁蓉样品信息表

Table 1 Sample information table of *C. deserticola*

编号 No.	采集时间 Time	地点 Location	来源 Source
X1	2019年春季	新疆且末县奥伊拉克镇	栽培
X2	2019年春季	新疆且末县且末镇	栽培
X3	2019年春季	新疆塔城额敏	野生
X4	2019年春季	新疆吐鲁番	栽培
X5	2019年春季	新疆吐鲁番	栽培
X6	2019年春季	新疆吐鲁番	栽培
X7	2019年春季	新疆吐鲁番	栽培
M1	2019年春季	内蒙古阿拉善右旗雅布赖镇	栽培
M2	2019年春季	内蒙古阿拉善盟额济纳旗	栽培
M3	2019年春季	内蒙古阿拉善左旗吉兰泰苏木	栽培
M4	2020年春季	内蒙古阿拉善左旗乌力吉苏木	栽培
M5	2020年春季	内蒙古阿拉善左旗苏海图苏木	栽培
M6	2019年秋季	内蒙古阿拉善左旗吉兰泰苏木	栽培
M7	2019年秋季	内蒙古阿拉善左旗乌力吉苏木	栽培
M8	2019年秋季	内蒙古阿拉善左旗苏海图苏木	栽培
Q1	2019年春季	青海都兰县	栽培
Q2	2020年春季	青海都兰县	栽培
H1	2019年春季	哈萨克斯坦	购买
H2	2019年春季	哈萨克斯坦	购买
H3	2019年春季	哈萨克斯坦	购买
H4	2019年春季	哈萨克斯坦	购买

1.2 实验仪器

Nicolet iS50 傅里叶变换红外光谱仪(美国赛默飞世尔科技公司);DHG-9030A 电热鼓风干燥箱(上海恒一科学仪器有限公司);FM 100 超离心研磨仪(北京格瑞德曼设备有限公司);ME 104 电子天平(瑞士梅特勒-托利多公司);200 目样品标准筛(浙江上虞市道墟张兴纱筛厂)。

1.3 实验方法

对收集的荒漠肉苁蓉样品进行标记、清洗、干燥、粉碎、过 200 目筛,称取 1 g 荒漠肉苁蓉样品置于中红外积分球漫反射附件的光谱采集窗口上,采集荒漠肉苁蓉样品的中红外光谱信息。每个样品平行测定 3 次,求其平均谱图作为该样品的中红外光谱图。光谱采集范围为 4 000 ~ 400 cm^{-1} ,扫描次数

为 32 次,分辨率为 4 cm^{-1} 。扫描过程中实时扣除 H_2O 和 CO_2 的背景干扰。所有样品的原始谱图由 OMNIC 9.4 软件进行基线校正、平滑、纵坐标归一化等预处理,平滑点数为 13,利用 Origin Lab 软件绘制中红外光谱图。

1.4 方法学实验

1.4.1 精密度实验

取同一荒漠肉苁蓉粉末在“1.3”方法下连续测定 6 次,分别计算其相似度系数为 1.000 0、0.957 8、0.970 6、0.969 5、0.971 4、0.978 9,计算 RSD 为 1.450%,说明仪器的精密性良好。

1.4.2 重复性实验

按“1.3”方法测定同一荒漠肉苁蓉样品 6 份,分别计算其相似度系数为 1.000 0、0.954 8、0.959 1、0.977 7、0.977 8、0.964 2,计算 RSD 为 1.704%,说明该方法稳定可行。

1.4.3 稳定性实验

分别在 0、1、2、4、6、8 h,按“1.3”方法下取同一荒漠肉苁蓉样品测定 6 次,分别计算其相似度系数为 1.000 0、0.988 7、0.945 8、0.975 9、0.961 9、0.974 8,计算 RSD 为 1.967%,说明样品在 8 h 内的稳定性良好。

2 结果与分析

2.1 不同产地荒漠肉苁蓉中红外光谱分析

2.1.1 中红外光谱特征分析与相似度评价

将不同产地的荒漠肉苁蓉通过 OMNIC 软件处理得到不同产地荒漠肉苁蓉的平均谱图(见图 1)。不同产地荒漠肉苁蓉样品的中红外光谱整体形貌具有较高的相似性,但峰高、峰位具有一定的差异,说明不同产地荒漠肉苁蓉之间具有一定的差异性。由图 1 可知荒漠肉苁蓉的中红外光谱信息主要集中在 $1750\sim 700\text{ cm}^{-1}$ 之间,可以作为区分不同产地荒漠肉苁蓉的主要指纹谱区。

以荒漠肉苁蓉的平均谱图为对照进行不同产地荒漠肉苁蓉的相似度评价,结果见表 2。荒漠肉苁蓉样品的相关系数均大于 0.85,表明平均谱图能够代表荒漠肉苁蓉的整体中红外光谱,能够反映出荒漠肉苁蓉的大部分中红外光谱信息。新疆样品相似度在 0.87~0.96 之间,内蒙古样品相似度在 0.86~0.98 之间,青海产地样品相似度均大于 0.90,哈萨克斯坦样品相似度均小于 0.90,相关系数法对青海和哈萨克斯坦产地的荒漠肉苁蓉有较好的区分效果。

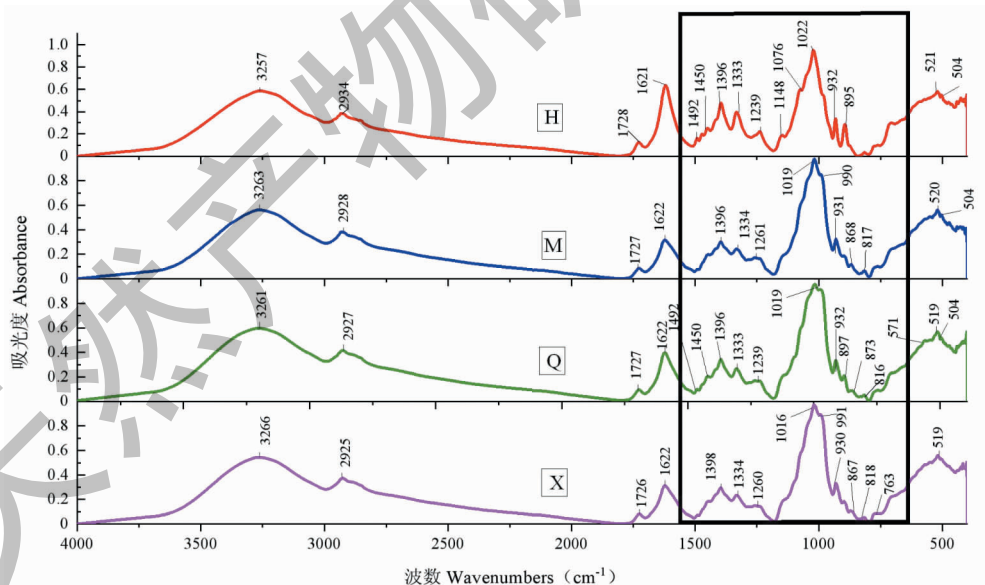


图 1 不同产地荒漠肉苁蓉的中红外光谱

Fig. 1 Infrared spectra of *C. deserticola* from different producing areas

注: X、M、Q 和 H 分别代表新疆、内蒙古、青海和哈萨克斯坦产地样品,下同。Note: X, M, Q and H represent samples from Xinjiang, Inner Mongolia, Qinghai and Kazakhstan respectively, the same below.

2.1.2 中红外光谱的谱峰归属

对于一组吸收峰,若组内吸收峰的波数最大差

显著小于该组峰与其相邻组峰之间平均波数的差,确定该组峰为一组共有峰^[14]。通过 OMNIC 软

表 2 荒漠肉苁蓉的全谱相似系数

Table 2 Full-spectrum similarity coefficients of *C. deserticola*

样品 Sample	相似系数 Similarity coefficient	样品 Sample	相似系数 Similarity coefficient
X1	0.875 9	M5	0.944 4
X2	0.906 8	M6	0.948 7
X3	0.947 6	M7	0.925 6
X4	0.957 8	M8	0.976 5
X5	0.930 6	Q1	0.933 9
X6	0.935 9	Q2	0.918 5
X7	0.899 3	H1	0.898 5
M1	0.881 9	H2	0.869 3
M2	0.969 3	H3	0.881 4
M3	0.973 0	H4	0.872 5
M4	0.859 4		

件对荒漠肉苁蓉中红外谱图进行标峰,设阈值为0.01,灵敏度为90,确定样品的主要吸收峰(见表3)。通过统计不同产地荒漠肉苁蓉的自动出峰位,新疆、内蒙古、青海及哈萨克斯坦样品分别具有14、14、17和16个特征吸收峰,共确定出3 265、2 928、1 623、1 397、1 334、1 018、931、520、417 cm^{-1} 的9个共有峰。

1 622 cm^{-1} 附近为C=O或C=C的伸缩振动区,呈现较宽的强吸收峰,为肉苁蓉中苯乙醇苷类、生物碱、黄酮类、环烯醚萜类等物质中的苯环和双键的骨架振动,其中还包括由蛋白质中C=O伸缩振

动和N-H弯曲振动产生的酰胺I带;1 397 cm^{-1} 附近和1 259 cm^{-1} 附近为C-H弯曲振动吸收峰,说明荒漠肉苁蓉含有较多饱和烷基;1 018 cm^{-1} 附近有宽强峰,为C-O伸缩振动吸收峰,这是糖苷类物质的特征吸收峰;在1 334 cm^{-1} 处和931 cm^{-1} 处附近均有不同程度的吸收^[15]。对不同产地荒漠肉苁蓉共有特征峰的吸光度进行对比,发现不同产地荒漠肉苁蓉在1 018 cm^{-1} 附近均具有高强峰,吸光度值均大于0.900,表明不同产地荒漠肉苁蓉均含有较高的糖苷类成分。

表 3 不同产地荒漠肉苁蓉的中红外光谱吸收峰

Table 3 The absorption peaks of infrared spectra of *C. deserticola* from different producing areas

样品 Sample	中红外指纹图谱吸收峰波数 Mid-infrared fingerprint absorption peak wave number(cm^{-1})									
X1	3 269	2 926	-	1 727	1 622	-	-	-	1 398	1 334
X2	3 271	2 926	-	1 720	1 625	-	-	-	1 398	1 333
X3	3 270	2 924	-	1 726	1 621	-	-	-	1 398	1 335
X4	3 263	2 926	-	1 727	1 622	-	-	-	1 398	1 334
X5	3 272	2 923	-	1 726	1 622	-	-	-	1 397	1 333
X6	3 258	2 926	-	1 726	1 622	-	-	-	1 398	1 334
X7	3 269	2 925	-	1 726	1 620	-	-	-	1 399	1 334
M1	3 270	2 924	-	1 727	1 625	1 492	-	-	1 397	1 334
M2	3 269	2 926	-	1 726	1 622	1 492	-	-	1 397	1 334
M3	3 269	2 927	-	1 726	1 623	-	-	-	1 397	1 333
M4	3 261	2 932	-	-	1 626	-	-	-	1 398	1 336
M5	3 260	2 934	-	1 731	1 617	-	-	1 449	1 396	1 335

续表 3 (Continued Tab. 3)

样品 Sample	中红外指纹图谱吸收峰波数 Mid-infrared fingerprint absorption peak wave number(cm^{-1})											
M6	3 252	2 934	-	1 727	1 621	1 491	-	1 450	1 396	1 333		
M7	3 269	2 933	-	1 725	1 624	-	-	-	1 397	1 334		
M8	3 259	2 926	-	1 727	1 622	-	-	-	1 397	1 334		
Q1	3 262	2 926	-	1 728	1 621	1 492	1 473	1 449	1 395	1 333		
Q2	3 259	2 933	-	1 728	1 623	1 492	-	1 450	1 397	1 333		
H1	3 255	2 926	2 851	1 728	1 621	1 491	-	1 450	1 398	1 333		
H2	3 251	2 934	-	1 727	1 621	1 492	-	1 450	1 396	1 333		
H3	3 270	2 928	-	1 728	1 620	1 492	1 472	1 450	1 397	1 334		
H4	3 261	2 927	-	1 728	1 620	1 492	1 473	1 450	1 396	1 333		
X1	1 260	-	-	-	1 020	988	929	-	868	819	775	-
X2	1 261	-	-	-	1 015	989	930	-	-	815	-	-
X3	1 259	-	1 147	1 074	1 017	-	931	899	866	816	761	-
X4	1 259	-	-	-	1 019	-	931	899	869	818	775	-
X5	-	-	-	-	1 013	993	930	899	864	-	761	-
X6	1 260	-	-	-	1 015	989	929	-	867	818	773	-
X7	-	-	-	-	1 015	989	930	-	867	-	-	-
M1	1 257	-	-	-	1 018	-	932	898	-	815	777	-
M2	1 260	-	-	-	1 015	-	932	898	-	817	765	-
M3	1 261	-	-	-	1 018	989	930	-	867	818	773	-
M4	1 261	-	-	-	1 015	989	930	-	867	816	775	-
M5	1 261	-	1 145	1 075	1 020	-	931	892	873	816	762	703
M6	1 261	-	-	-	1 021	-	931	893	873	816	-	704
M7	1 261	1 239	-	-	1 018	989	930	-	867	817	-	-
M8	1 261	-	-	-	1 021	990	931	-	868	817	769	-
Q1	-	1 238	1 144	1 073	1 014	-	932	896	-	817	763	707
Q2	-	1 240	-	-	1 023	-	931	898	872	816	777	-
H1	-	1 247	1 147	1 076	1 022	-	931	892	873	-	776	-
H2	-	1 239	1 148	1 078	1 021	-	932	893	873	816	762	706
H3	-	1 239	1 148	-	1 024	-	933	897	-	816	-	-
H4	-	1 238	1 148	1 076	1 022	-	933	895	-	-	-	706
X1	-	548	519	503	-	472	-	448	442	-	-	417
X2	-	548	522	504	-	475	-	-	441	426	-	418
X3	571	553	520	-	-	476	-	-	442	429	-	417
X4	572	550	518	503	-	-	-	-	434	425	-	417
X5	572	-	521	-	-	-	-	-	-	429	422	417
X6	-	549	518	503	-	-	-	449	437	425	-	417
X7	-	546	519	503	-	472	-	448	442	425	-	417
M1	-	546	519	506	-	472	-	-	442	430	-	414
M2	-	554	521	-	-	-	-	452	442	426	-	417

续表 3 (Continued Tab. 3)

样品 Sample	中红外指纹图谱吸收峰波数 Mid-infrared fingerprint absorption peak wave number(cm^{-1})											
M3	-	549	518	503	-	-	-	448	-	425	-	417
M4	-	549	519	503	-	471	-	-	442	426	422	417
M5	-	553	520	504	-	475	-	-	442	430	422	417
M6	573	550	521	504	-	472	-	449	442	432	-	418
M7	-	550	519	504	-	471	-	-	442	429	-	418
M8	-	549	520	503	-	471	-	-	442	429	422	418
Q1	572	-	522	-	-	476	-	-	442	-	422	417
Q2	-	548	519	-	487	472	-	-	442	434	-	418
H1	-	-	519	-	-	471	460	-	442	425	-	417
H2	573	-	520	504	-	475	-	-	442	425	-	419
H3	-	-	520	504	492	475	461	-	442	426	-	418
H4	-	-	521	504	-	475	-	-	442	426	-	418

2.1.3 不同产地荒漠肉苁蓉二阶导数光谱分析

导数光谱能够很好的分辨红外光谱中的重叠吸收峰,增强谱图的特征性,提高表观分辨率,二阶导数光谱会使一维光谱吸收峰带宽而窄,峰形变锐,光谱分辨率提高^[16]。为进一步区分不同产地样品的中红外光谱差异,通过 OMNIC 软件中的 Savitzky-Golay 多项式拟合法求二阶导数,平滑点数为 13,多项式项数为 2,获得不同产地荒漠肉苁蓉样品的二阶导数谱图(图 2)。由图 2 可知,不同产地荒漠肉苁蓉的二阶导数谱图整体上具有相似性。二阶导数谱图的主要指纹谱区在 $1\ 100 \sim 850\ \text{cm}^{-1}$ 之间,该波

段内不同产地样品的峰强度和峰数量有较大差异。新疆、内蒙古及青海样品在 $1\ 106$ 、 $1\ 014\ \text{cm}^{-1}$ 附近均具有特征吸收峰,哈萨克斯坦样品则反之;哈萨克斯坦和内蒙古样品在 $1\ 098$ 、 $1\ 004$ 、 $968\ \text{cm}^{-1}$ 处有区别于新疆和青海样品的特征吸收峰;内蒙古样品在 990 、 $910\ \text{cm}^{-1}$ 附近具有区别于其他产地的特征吸收峰。整体上哈萨克斯坦产地样品的吸收峰高于其他三个产地。从二阶导数中红外光谱分析可知,不同产地荒漠肉苁蓉成分种类与含量成分上有一定的差异性。

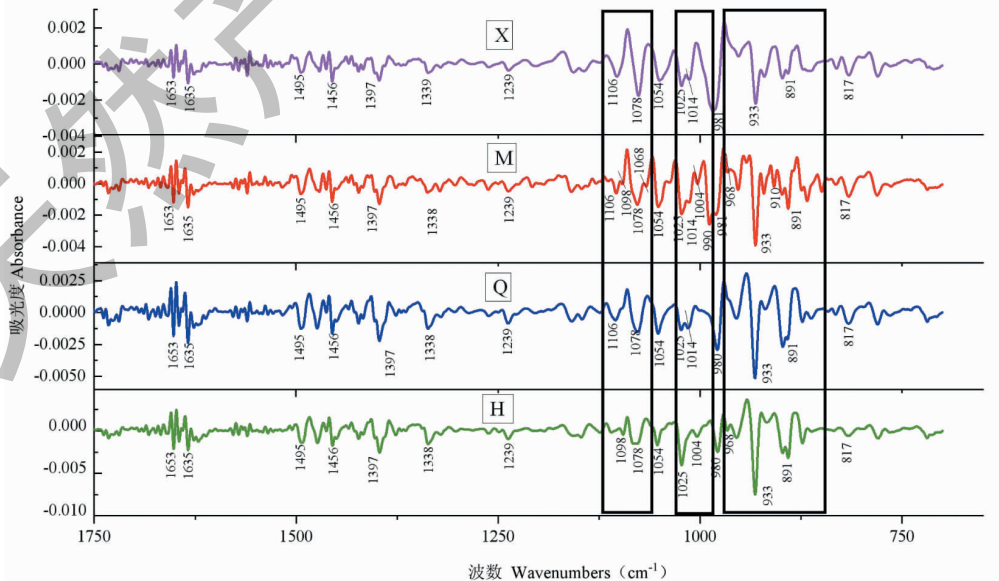


图 2 不同产地荒漠肉苁蓉二阶导数光谱图

Fig. 2 Second derivative spectra of *C. deserticola* from different producing areas

2.2 荒漠肉苁蓉共有峰率和变异峰率双指标序列分析

2.2.1 共有峰率和变异峰率双指标序列建立

双指标序列具有多维空间性、易于挖掘数据规律等优点,目前已在中药材的产地、部位及年份鉴别中得到了广泛应用^[17]。本研究分别选取 X1(新疆且末县)、M8(内蒙古阿拉善盟)、Q1(青海省都兰县)和 H1(哈萨克斯坦)样品为标准,以中红外指纹图谱共有峰率和变异峰率公式^[18],计算出与其他样品之间的共有峰率和变异峰率。共有峰率越高,两个样品的共性越大,变异峰率越高,两个样品的差异性越大。通过从共性和差异性两个方面分析荒漠肉苁蓉的中红外光谱,能够更全面的揭示不同产地样品之间的异同。不同产地荒漠肉苁蓉与其他产地样品的双指标序列如下:

X1:X6(90.5;5.3,5.3) M8(86.4;5.3,10.5) M3(85.7;11.1,5.6) M4M7(81.8;11.1,11.1) X2X7(81.0;17.6,5.9) X4M1(73.9;17.6,17.6) M2(69.6;25.0,18.8) M6(69.2;11.1,33.3) X3(68.0;17.6,29.4) M5(66.7;11.1,38.9) Q2(61.5;25.0,37.5) H2(55.2;25.0,56.3) X5(54.2;53.8,30.8) H1H3(48.3;42.9,64.3) Q1(46.7;42.9,71.4) H4(44.8;53.8,69.2)。

M8:M4(95.2;5.0,0.0) X1X6M7(86.4;10.5,5.3) X2(85.7;16.7,0.0) M3(81.8;16.7,5.6) X4M1(78.3;16.7,11.1) X7(77.3;23.5,5.9) M5(76.9;5.0,25.0) X3(72.0;16.7,22.2) M2(66.7;31.3,18.8) M6(66.7;16.7,33.3) Q2(65.4;23.5,29.4) X5(65.2;40.0,13.3) H2(58.6;23.5,47.1) H1H3(51.7;40.0,53.3) Q1(50.0;40.0,60.0) H4(48.3;50.0,57.1)。

Q1:H2(81.5;9.1,13.6) H4(76.9;20.0,10.0) M5(69.0;20.0,25.0) H1 H3(67.9;26.3,21.1) X3(66.7;33.3,16.7) Q2(64.3;33.3,22.2) M6(62.1;33.3,27.8) M1(57.1;50.0,25.0) M2(53.6;60.0,26.7) X5(51.9;71.4,21.4) X4(51.7;60.0,33.3) M8(50.0;60.0,40.0) M4(48.3;64.3,42.9) X1M7(46.7;71.4,42.9) X2(44.8;84.6,38.5) X6(41.9;84.6,53.8) M3(38.7;100.0,58.3) X7(37.9;109.1,54.5)。

H1:H2(77.8;9.5,19.0) Q2H4(73.1;21.1,15.8) H3(70.4;21.1,21.1) Q1(67.9;21.1,26.3) X3(66.7;27.8,22.2) M5(65.5;21.1,31.6) M1

(59.3;43.8,25.0) M6(56.7;35.3,41.2) X4M2(55.6;53.3,26.7) X5(53.8;64.3,21.4) M7(53.6;53.3,33.3) X7(51.9;64.3,28.6) M8(51.7;53.3,40.0) X1(48.3;64.3,42.9) X6 M4(48.3;64.3,42.9) X2(46.4;76.9,38.5) M3(44.8;76.9,46.2)。

以($P;P_{va},P_{vb}$)形式(P 对共有峰率; P_{va} 对照样品的变异峰率, P_{vb} 样品的变异峰率)表示双指标序列。例 X1:M3(85.7;11.1,5.6),表明 X1 与 M3 序列的共有峰率为 85.7%,X1 的变异峰率为 11.1%,M3 的变异峰率为 5.6%。X1:X2X7(81.0;17.6,5.9),表明 X1 与 X2、X7 序列的共有峰率和变异峰率相同,X2 和 X7 在 X1 序列水平上具有一致性。

2.2.2 荒漠肉苁蓉双指标序列分析

基于建立的双指标序列,对荒漠肉苁蓉样品进行分组。对最相近样本,及最相似关系组、对进行分析,分为以下 3 组:

A 组: X1:X6(90.5;5.3,5.3), M8:M4(95.2;5.0,0.0)。

B 组: X1:M8(86.4;5.3,10.5) M3(85.7;11.1,5.6) M7(81.8;11.1,11.1) X2X7(81.0;17.6,5.9), M8:X1X6M7(86.4;10.5,5.3) X2(85.7;16.7,0.0) M3(81.8;16.7,5.6)。

C 组: X1:H1H3(48.3;42.9,64.3) Q1(46.7;42.9,71.4) H4(44.8;53.8,69.2), M8:H2(58.6;23.5,47.1) H1H3(51.7;40.0,53.3) Q1(50.0;40.0,60.0) H4(48.3;50.0,57.1) Q1:H2(81.5;9.1,13.6) H4(76.9;20.0,10.0) H1 H3(67.9;26.3,21.1) Q2(64.3;33.3,22.2) H1:H2(77.8;9.5,19.0) Q2H4(73.1;21.1,15.8) H3(70.4;21.1,21.1) Q1(67.9;21.1,26.3)。

在 A 组中,X1:X6,M8:M4 序列共有峰率高(>90%),变异峰率低(<10%),对应产地分别为新疆且末县与新疆吐鲁番;内蒙古阿拉善左旗吉兰泰苏木与内蒙古阿拉善左旗乌力吉苏木,每对序列样品产地之间地理位置接近,生长环境相似,共性较高。

在 B 组中,X1:M8M3M7 与 M8:X2X6 每对序列之间相似度较高,都有新疆与内蒙古产地样品,表明新疆与内蒙古两大荒漠肉苁蓉主产区之间样品的品质具有一定相似性,同时 X1:X2X7(81.0;17.6,5.9)表明在 X1 序列水平上,X2 与 X7 样品具有较高的共性;M8:X1X6M7(86.4;10.5,5.3)表明在 M8 序列水平上,X1、X6 与 M7 样品具有较高的相似性。

在 C 组中,X1 及 M8 均与青海和哈萨克斯坦产

地样品的序列共有峰率较低,变异峰率较高,X1:H1H3(48.3;42.9,64.3)及M8:H1H3(51.7;40.0,53.3)均表明在X1与M8序列水平上,H1与H3样品具有较高的相似性,符合相近产地样品的共性较高的特点。而相对于Q1与H1,青海与哈萨克斯坦样品的共有峰率均高于新疆与内蒙古产地样品。

通过双指标序列分析发现,地理位置接近的荒漠肉苁蓉之间的共性较高,差异性较小;地理位置远的样品之间共性较低,差异性较大。说明不同产地荒漠肉苁蓉的质量与产地的地理位置、气候类型,以及荒漠肉苁蓉的生境环境等因素密切相关。

2.3 不同产地荒漠肉苁蓉基于PCA的SIMCA鉴别模型

以预处理后的中红外光谱数据为基础,将不同产地荒漠肉苁蓉进行采用SIMCA-P软件进行分类,建立PCA(主成分分析)鉴别模型(见图4)。 R^2X

(cum)代表所有变量的累计贡献率, Q^2 用于预测建好模型的主成分累计贡献率^[19]。对荒漠肉苁蓉中红外光谱共提取出9个主成分,累积贡献率达到0.978,提取前2个主成分(R^2X 为0.777; Q^2 为0.723)对不同产地荒漠肉苁蓉进行鉴别,结果如图3所示。根据中红外光谱信息可知,荒漠肉苁蓉样品存在一定的地域性聚集现象,该方法对产地具有较好的区分效果。同一产地的样品聚集密切,表明同一产地荒漠肉苁蓉的化学成分与含量在整体上具有一致性。内蒙古和青海产地样品主要分布在 $t[1]$ 正值区域;新疆产地荒漠肉苁蓉主要分布在 $t[1]$ 的负值区域;哈萨克斯坦产地样品分布在 $t[2]$ 的正值区域内。说明内蒙古、新疆和青海产地荒漠肉苁蓉在 $t[1]$ 上有明显的差异,哈萨克斯坦样品和内蒙古、青海产地荒漠肉苁蓉在 $t[2]$ 上存在明显差异。

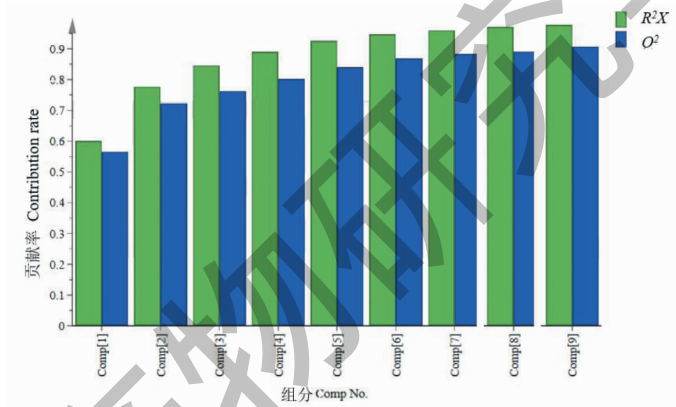


图3 荒漠肉苁蓉的主成分累积贡献率图

Fig. 3 The cumulative contribution rate of principal components of *C. deserticola*

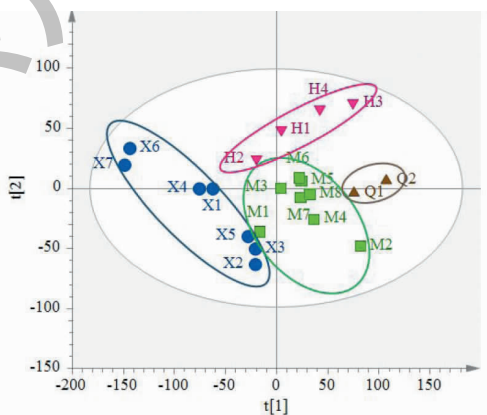


图4 荒漠肉苁蓉的PCA主成分得分图

Fig. 4 The PCA principal component scores of *C. deserticola*

3 讨论

荒漠肉苁蓉中含有苯乙醇苷类、多糖类、木脂素、黄酮、环烯醚萜类和生物碱等化合物等化学成分^[20]。本文采用中红外光谱技术对不同产地荒漠肉苁蓉进行了测定,通过谱图解析与谱峰归属,分析出荒漠肉苁蓉中含有苯乙醇苷类、黄酮类、糖苷类等物质,且糖苷类成分含量较高(吸光度值均大于0.900)。通过中红外一维、二阶导数谱图分析发现,不同产地荒漠肉苁蓉成分种类与含量成分上有一定的差异性,不同产地荒漠肉苁蓉具有区别于其他产地的特征吸收峰,并确定出9个特征吸收峰作为荒漠肉苁蓉的共有峰。以相似系数法来评价各产地荒漠肉苁蓉样品中红外谱图的相关性,发现该方法对新疆和内蒙古荒漠肉苁蓉无明显区分效果,而对青海和哈萨克斯坦产地的荒漠肉苁蓉有较好的区分效果。

采用双指标序列分析法从四维空间对四个产地荒漠肉苁蓉对比分析,结果表明地理位置接近的荒漠肉苁蓉之间共性较高,差异性较小;反之则共性较低,差异性较大。推测这可能是因为较远的地理位置所引起的生长环境(气候、土壤、湿度和降水等)差异性较大,使得荒漠肉苁蓉的遗传特性与品质存在一定的变化^[21]。双指标序列分析法能够从不同维度对样品进行分析,能够精确判别各个样品之间的关系,但也存在计算过程复杂繁琐,适合少量样品分析等缺点^[22]。主成分分析共提取出9个主成分,通过分析确定主成分数,防止模型过拟合使预测能力下降。选用前2个主成分不同产地荒漠肉苁蓉建立产地判别模型,能够对不同产地样品进行有效鉴别。各产地样品分别聚为一类,说明同一产地荒漠肉苁蓉的化学成分与含量在整体上具有一致性,与双指标序列分析结果一致。主成分分析方法快速简便,适合多样本量的分析。

本文通过傅里叶变换中红外光谱结合化学计量的方法,揭示了不同产地荒漠肉苁蓉之间的异同,为荒漠肉苁蓉的产地鉴别提供了新方法,也为荒漠肉苁蓉资源的综合利用与开发提供了参考依据。

参考文献

1 Chinese Academy of Sciences, China Flora Editorial Commit-

tee. Flora Reipublicae Popularis Sinicae (中国植物志) [M]. Beijing: Science Press, 1990, 69: 82.

- 2 Ju BW, Yang JH, Hu JP, et al. Effects of *Cistanche deserticola* phenethanoside on the expression of β -amyloid protein in hippocampus of APP/PS1 transgenic mice [J]. Nat Prod Res Dev (天然产物研究与开发), 2019, 31: 1155-1162.
- 3 Tan XL. A preliminary study on the effective components of *Cistanche deserticola* and their interaction [D]. Beijing: Beijing University of Chinese Medicine (北京中医药大学), 2018.
- 4 Hong Z, Zhou X, Xin D, et al. Antitumor and anti-inflammatory effects of oligosaccharides from *Cistanche deserticola* extract on spinal cord injury [J]. Int J Biol Macromol, 2018, 124: 360-367.
- 5 Gong LD. Quantitative determination of the bioactive constituents and fingerprint analysis of Herba Cistanche [D]. Wuxi: Jiangnan University (江南大学), 2007.
- 6 Shi ZY, Wu Y, Zhu YM, et al. Quantitative determination of betaine, mannitol, fructose, glucose and sucrose in Cistanches Herba by HPLC-ELSD [J]. Mod Chin Med (中国现代中药), 2019, 21: 1641-1646.
- 7 Zou PP, Song YL, Lei W, et al. Application of ¹H NMR-based metabolomics for discrimination of different parts and development of a new processing workflow for *Cistanche deserticola* [J]. Acta Pharm Sin B, 2017, 7: 647-656.
- 8 Nan ZD, Zhao MB, Jiang Y, et al. Study on chemical constituents of *Cistanche deserticola* cultivated in Tazhong [J]. China J Chin Mater Med (中国中药杂志), 2013, 38: 2665-2670.
- 9 Liu P, Liu H. Research progress of *Cistanche deserticola* Ma [J]. Ningxia J Agr Forestry Sci Technol (宁夏农林科技), 2019, 60(11): 9-12.
- 10 Kubash ZA, Rakhimzhanova AO, Zhumabek AT, et al. Studies on callus induction of *Cistanche deserticola* from Kazakhstan deserts [J]. J Biotechnol, 2019, 305: 12-17.
- 11 Gao SS, Li JR, Wu FB, et al. Development of FTIR fingerprint for identification of armand clematis stem (Chuanmutong) and related herbs [J]. China J Chin Mater Med (中国中药杂志), 2016, 41: 1485-1492.
- 12 Wang XF, Xu R, Ding LL, et al. Construction of MIR quantitative analysis model and correlation study of production areas of Astragali Radix in Ningxia [J]. Nat Prod Res Dev (天然产物研究与开发), 2020, 32: 1552-1562.
- 13 Adib AM, Jamaludin F, Kiong LS, et al. Two-dimensional cor-

- relation infrared spectroscopy applied to analyzing and identifying the extracts of *Baeckea frutescens* medicinal materials [J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2014, 96:104-110.
- 14 Chen QF, Hou P, Liu Q, et al. Study on the rapid identification of *Codonopsis pilosula* from different origins by infrared spectroscopy [J]. *J Southwest Univ* (西南大学学报), 2016, 38(6):1-7.
- 15 Liu YG, Wang W, Xu R, et al. Study on *Cistanche deserticola* and their ethanol extracts by Fourier transform infrared spectroscopy [J]. *Chin Hosp Pharm J* (中国医院药学杂志), 2010, 30:1257-1260.
- 16 Hu Y. Study on the chemical fingerprint of Dark Tea from different regions [D]. Ya'an: Sichuan Agricultural University (四川农业大学), 2014.
- 17 Wang ZM, An K, Wang JF, et al. Dual-index sequence analysis of FTIR fingerprint of *Pesudostellaria heterophylla* [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2013, 25:594-599.
- 18 Ke JX, Li SS, Shen GH, et al. Infrared fingerprint analysis of *Zanthoxylum* based on sequential dual-indexes and cluster analysis method [J]. *Food Mach* (食品与机械), 2017, 33(3):55-61.
- 19 Gu ZR, Ma TX, Sun LP, et al. Classification and identification of *Cynomorium Herba* from different producing areas based on Fourier transform infrared spectroscopy and chemometrics [J]. *Chin J Exp Tradit Med Form* (中国实验方剂学杂志), 2019, 25(22):159-165.
- 20 Jiang Y, Li SP, Wang YT, et al. Differentiation of *Cistanches Herba* by fingerprint with high-performance liquid chromatography-diode array detection-mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2009, 1216:2156-2162.
- 21 Zhou Y, Li W, Han LF, et al. Study on the identification of *Cistanche deserticola* from different places by HPLC-ESI-MS and FTIR [J]. *Spec Spec Anal* (光谱学与光谱分析), 2015, 35:1056-1061.
- 22 Gui L, Jiang L, Wu N, et al. Comparative study on infrared fingerprints of *Rhododendron odorifera* [J]. *Spectrosc Spect Anal* (光谱学与光谱分析), 2019, 39:3193-3198.