

近红外光谱技术在陈皮道地性分析中的应用[△]

郭念欣*, 蔡佳良, 姬生国[#](广东药学院, 广州 510006)

中图分类号 R284.1;R917 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2013)15-1394-03

DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2013.15.18

摘要 目的:建立以近红外光谱技术鉴别陈皮药材道地性的方法。方法:对不同产地的陈皮样品进行近红外光谱数据采集,用模式识别方法聚类分析,建立判别模型并对模型进行验证。结果:道地陈皮样品(广陈皮)与非道地样品之间有较好的分离度;所建模型对已知训练集样本的分类精度为99.98%,对未知样本的预测精度为100%,该模型具有很好的预测性能,可准确鉴别陈皮药材的道地性。结论:近红外光谱技术性能优良,是一种简便、快速、不破坏样品的绿色分析方法。

关键词 陈皮;近红外光谱技术;道地药材;鉴别;聚类分析

Genuineness Identification of *Citrus reticulata* by Near Infrared Reflectance Spectroscopy

GUO Nian-xin, CAI Jia-liang, JI Sheng-guo (Guangdong Pharmaceutical College, Guangzhou 510006, China)

ABSTRACT OBJECTIVE: To establish a near infrared reflectance spectroscopic (NIRS) method for the identification of *Citrus reticulata*. METHODS: The near infrared spectra of *C. reticulata* from different habitats were treated by cluster analysis which is a method of pattern recognition. The discrimination model was established to validate the stability of this model. RESULTS: Genuine *C. reticulata* was well-separated from non-genuine *C. reticulata*; after modeling, the classification precision of training set reached up to 99.98%, and the forecasting precision also reached 100%. This model possessed good predictability that demonstrated the method can identify genuineness of *C. reticulata*. CONCLUSION: NIRS is green analysis method, and it is excellent, simple, fast and nondestructive, which have potential application.

KEY WORDS *Citrus reticulata*; NIRS; Genuine medicinal material; Identification; Cluster analysis

陈皮(*Citrus Reticulatae Pericarpium*)为芸香科植物橘 *Citrus reticulata* Blanco 及其栽培变种的干燥成熟果皮^[1]。产地及品种的不同直接影响陈皮药材质量的好坏,来源于芸香科的福橘(*C. reticulata* 'Tangerina')、大红袍(*C. reticulata* 'Dahongpao')和温州密柑(*C. reticulata* 'Unshiu')等,产于福建、四川、浙江等地的质量较次;而来源为茶枝柑(*C. reticulata* 'Chachi')和行柑(*C. reticulata* Blanco cv. Hanggan),主产于广东者质量较佳,习称“广陈皮”,其中以产于广东新会者质量为最优^[2]。由于“广陈皮”与其他地区所产药材均以陈皮入药,但其在临床上的疗效却有显著差别^[3-4],因此,对药材道地性的鉴别至关重要。

近红外光谱技术是近年来发展迅速的一种绿色分析技术,已经在农业、食品、石化等领域中得到了成功的应用。相对于其他分析技术^[5],近红外光谱技术以快速、方便、适应在线分析和无损分析的特点,在药物的定性、定量研究中已经得到了广泛应用^[6-8]。本试验采用该技术对陈皮药材进行研究,建立了“广陈皮”道地药材的判别模型,以探索药材道地性鉴别的新方法。

1 材料

1.1 仪器

Nicolet 6700型傅里叶变换近红外光谱仪,配有漫反射积分球、样品旋转器和石英样品杯、OMNIC光谱采集软件和

TQ8.0分析软件(美国Thermo公司); DFF-100型手提式高速中药粉碎机(温岭市林大机械有限公司); DZF-6021型真空干燥箱(上海一恒科技仪器有限公司)。

1.2 药材

60批次陈皮药材于2008—2011年采集于广东、湖北、安徽等省份,按照产地不同将来自广东新会县的药材称为“广陈皮”,其他产地的药材暂称为“非广陈皮”,均经广东药学院中药学院姬生国教授鉴定。为准确起见,所有样品均通过高效液相色谱(HPLC)指纹图谱鉴定^[9]。样品干燥后,粉碎过100目筛,备用。

2 方法与结果

2.1 测定方法及工作参数

取每批样品粉末5g左右,混合均匀,放入石英样品杯中,摊平,以空气为参照对比,按下述试验条件进行扫描:采用积分球漫反射测样,分辨率为8 cm⁻¹,扫描64次,扫描范围为12 000~4 000 cm⁻¹,温度为(25±2)℃,相对湿度为40%~45%。每批样品重复装样并扫描5次,求平均光谱。60批样品的近红外光谱叠加图见图1。

2.2 聚类分析

60批样品分别标记为No.1.0~No.60.0。将样品的近红外光谱图输入OPUS软件进行分析,建立聚类分析模型。通过筛选建模条件,最终确定在8 532~4 000 cm⁻¹波段范围内建立近红外聚类分析模型。聚类分析图见图2。

从图2中可看出,60批样品的聚类结果为:当类间距离>0.6时,可分为两枝:非广陈皮样品聚在一起为I枝;广陈皮样品聚在一起为II枝。结果表明,在聚类分析中,广陈皮和非广陈皮能分为两类,而且其分离清楚、归属明确。可见,对样品

△ 基金项目:广东省科技计划资助项目(No.2009B030801044)

* 硕士研究生。研究方向:中药质量评价。电话:020-39352327。

E-mail:392825983@foxmail.com

[#] 通信作者:教授,博士。研究方向:中药资源、中药质量标准及中药新药。电话:020-39352327。E-mail:shengguo_ji@yahoo.cn

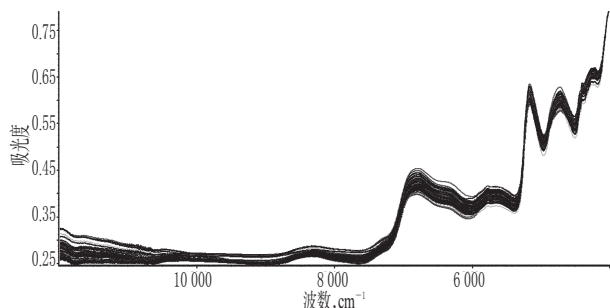


图1 60批样品的近红外光谱叠加图

Fig 1 Superposed NIRS spectra of 60 samples

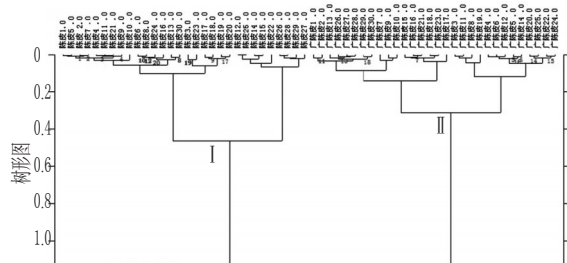


图2 聚类分析图

Fig 2 Cluster analysis diagram

近红外光谱信息的提取和利用,可以从整体上对非广陈皮和广陈皮进行定性鉴别。

2.3 判别分析

2.3.1 光谱预处理 通过采用多种方法对广陈皮和非广陈皮的近红外光谱进行预处理,并对其鉴别结果进行比较,结果见表1。以校正集和验证集的共同错判例数和内部交叉验证识别率作为评价指标。结果,原始光谱不经过任何处理和经过多元散射校正处理的光谱图,其错判例数均为0,内部交叉验证识别率均达到100%,表明这两种方法均可作为建模条件;但原始光谱保留的光谱信息更为丰富,而且处理手段简单,因此采用原始光谱图作为建立模型的条件。

表1 不同预处理方法对模型的影响

Tab 1 The influence of different pretreatment methods on the model

预处理方法	错判例数	内部交叉验证识别率, %
原始光谱	0	100
多元散射校正	0	100
归一化处理	0	99.9
一阶导数	0	98.5
二阶导数	1	94.3

2.3.2 主成分数的选择 在建立判别分析模型之前,必须首先对试验样品的近红外光谱数据进行主成分分析。本试验以校正集和验证集的共同错判例数和内部交叉验证识别率作为评价指标,考察不同主成分数对分析结果的影响,结果见表2。结果表明,当主成分数为7时,前7个主成分累积代表原始光谱99.96%的信息,主成分数再增加时,错判例数保持不变,说明模型已达到最佳分析结果,故选择主成分数为7。最佳主成分数见图3。

2.3.3 判别分析模型的建立 采用TQ8.0分析软件中的判别分析程序在8 532~4 000 cm⁻¹波段的原始光谱中,选取前7个主成分对试验样品进行分析,结果见图4(图中,□代表广陈皮,△代表非广陈皮)。从判别分析结果可以看出,两类样品

表2 不同主成分数对分析结果的影响

Tab 2 The influence of different principal component scores on results of analysis

主成分数	累积贡献率, %	错判例数	内部交叉验证识别率, %
1	76.53	14	90.18
2	98.68	11	99.32
3	99.38	10	99.67
4	99.67	3	99.87
5	99.84	1	99.93
6	99.91	1	99.96
7	99.96	0	99.98
8	99.97	0	99.99
9	99.98	0	99.99

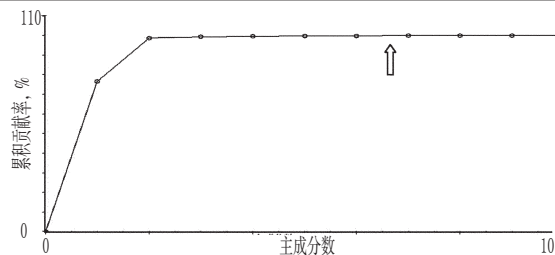


图3 最佳主成分数

Fig 3 The best principal component scores

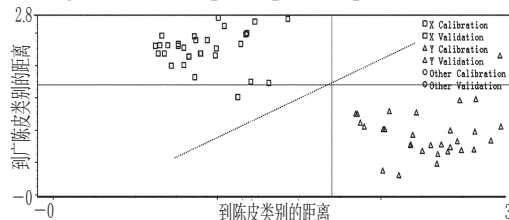


图4 判别分析图

Fig 4 Discriminant analysis diagram

能大致分开,每类样本之间离散程度较小,边缘样品区分明显。

2.3.4 模型的验证 取校正集样品之外的12份样品作为验证集的样品,对此模型进行外部验证,将12份验证集样品的近红外光谱图输入所建立的判别分析模型中,可知12份样品全部判别准确,预测精度为100%。验证集样本判别分析结果见表3。

表3 验证集样本判别分析结果

Tab 3 Results of discriminant analysis of validation set

种类	真实种类	近红外光谱判别的种类	到广陈皮类别的距离	到陈皮类别的距离
广陈皮	广陈皮	广陈皮	0.870 4	2.389 3
广陈皮	广陈皮	广陈皮	0.795 8	2.005 3
广陈皮	广陈皮	广陈皮	0.939 4	2.387 4
广陈皮	广陈皮	广陈皮	0.640 7	2.185 0
广陈皮	广陈皮	广陈皮	0.622 7	2.303 6
广陈皮	广陈皮	广陈皮	0.678 3	2.186 6
非广陈皮	非广陈皮	非广陈皮	2.304 4	0.767 7
非广陈皮	非广陈皮	非广陈皮	2.109 5	0.308 7
非广陈皮	非广陈皮	非广陈皮	2.340 3	0.483 1
非广陈皮	非广陈皮	非广陈皮	2.490 0	0.693 8
非广陈皮	非广陈皮	非广陈皮	2.192 9	0.931 7
非广陈皮	非广陈皮	非广陈皮	2.465 7	0.828 8

3 讨论

本试验对广陈皮道地药材建立了一种快速、准确的近红

近红外光谱技术快速测定盾叶薯蓣中伪原薯蓣皂苷的含量^Δ

谢彩侠*,左春芳,白雁#,雷敬卫(河南中医学院,郑州 450008)

中图分类号 R284.1;R927.2 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2013)15-1396-04
DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2013.15.19

摘要 目的:建立一种快速测定盾叶薯蓣中伪原薯蓣皂苷含量的方法。方法:首先扫描76份盾叶薯蓣样本的近红外光谱(NIRS)图,通过对光谱预处理方法及建模波段的考察,选择标准归一化+一阶导数作为最优光谱预处理方法,10 118.36~4 007.37 cm⁻¹为建模最佳波段。在此基础上,以高效液相色谱(HPLC)法测定的伪原薯蓣皂苷的含量为参考值,结合偏最小二乘法(PLS)建立NIRS与HPLC分析值之间的定量分析模型。结果:所建模型具有良好的预测能力($r=0.975\ 96$),内部交叉验证均方差为0.169 75,预测均方差为0.089 6。结论:利用NIRS技术可以快速、准确地测定盾叶薯蓣中伪原薯蓣皂苷的含量。

关键词 近红外光谱技术;盾叶薯蓣;伪原薯蓣皂苷;含量测定

Rapid Determination of Pseudoprodioscin in *Dioscorea zingiberensis* by Near Infrared Reflectance Spectroscopy

XIE Cai-xia, ZUO Chun-fang, BAI Yan, LEI Jing-wei (Henan College of Traditional Chinese Medicine, Zhengzhou 450008, China)

ABSTRACT OBJECTIVE: To establish a rapid method for the content determination of pseudoprodioscin in *Dioscorea zingiberensis*. METHODS: Near infrared reflectance spectroscopy (NIRS) of 76 *D. zingiberensis* samples were scanned firstly. By investigating the pretreatment methods and modeling band, the best preconditioning was the standard normalization+first derivative and the best modeling band was 10 118.36-4 007.37 cm⁻¹. On the basis, using the content of pseudoprodioscin determined by HPLC as reference, the quantitative analysis model for pseudoprodioscin by NIRS and HPLC method was established with PLS. RESULTS: The quantitative analysis models had good forecasting ability ($r=0.975\ 96$), and the root-mean-square error cross-validation (RM-SECv) and root-mean-square error of prediction (RMSEP) were 0.169 75 and 0.089 6, respectively. CONCLUSION: NIRS can determinate the content of pseudoprodioscin in *D. zingiberensis* rapidly and correctly.

KEY WORDS Near infrared reflectance spectroscopy; *Dioscorea zingiberensis*; Pseudoprodioscin; Content determination

外光谱鉴别方法。结果表明,广陈皮与其他陈皮样品能较好地分为两类,说明近红外光谱技术具有较好的重现性和准确性,适合对广陈皮道地性的快速鉴别分析。

近红外光谱技术可以全面地反映广陈皮的整体质量信息,对不同种属的陈皮,特别是茶枝柑,也就是广陈皮能较为准确地识别。

本试验因样品较少,所得结果代表性有限,进一步的应用研究需要增加具有代表性的样本数。试验过程中发现,陈皮的质量受原产地、贮藏时间和条件、炮制工艺等因素的影响很大,因此需要建立各个因素的分析方案,以实现准确的定性分析、判别。

参考文献

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:一部[S]. 2010年

^Δ基金项目:河南省教育厅自然科学研究计划资助项目(No. 2011A360021);河南省高等学校青年骨干教师资助计划项目(No. 2010GGJS-134)

*副教授,博士。研究方向:中药质量控制。E-mail: zuochunfang.818@163.com

#通信作者:教授,硕士研究生导师。研究方向:现代仪器分析方法对中药品质进行评价。E-mail: 407813267@qq.com

版.北京:中国医药科技出版社,2010:132.

- [2] 陈封怀.广东植物志:第二卷[M].广州:广东科学技术出版社,1991:279-280.
- [3] 郑小吉,詹晓如,王小平.陈皮道地性研究[J].江西中医药,2007,39(7):71.
- [4] 左大勋,贺善安.中药广陈皮[J].中药通报,1957,3(5):196.
- [5] 戚志华,王四旺,王剑波.高效液相色谱法测定陕西境内不同产地、不同生长期女贞子中2组分的含量[J].中国药房,2007,18(6):455.
- [6] Huck CW. Advances of near-infrared spectroscopy in phyto-chemistry[J]. *Near Infrared Spectrosc*, 2002(10):491.
- [7] Huck CW, Maurer R, Bonn GK, et al. Quality control of liquid plant extracts in the phyto pharmaceutical industry [J]. *Near Infrared Spectrosc*, 1999(9):487.
- [8] 苏彩珠,尹平河.NIRS分析技术在饲料品质检测中的应用[J].理化检验:化学分册,2003,39(2):126.
- [9] 郭念欣,李颖春,谢伟桥,等.广陈皮与陈皮HPLC指纹图谱的建立与鉴别[J].中国实验方剂学,2011,17(7):90.

(收稿日期:2012-05-31 修回日期:2012-09-06)