

# 近红外光谱法结合 PLS 快速测定木香药材中水分的含量

雷敬卫, 樊明月, 白雁\*, 郭艳利, 张强, 谢彩侠  
(河南中医学院, 郑州 450046)

**[摘要]** **目的:**采用近红外光谱技术结合 PLS 建立一种木香药材中水分含量快速测定的方法。**方法:**运用近红外漫反射光谱技术采集木香的近红外漫反射光谱,以甲苯法测定的含量为参考值,结合偏最小二乘法(PLS)建立木香药材中水分含量的定量分析模型,并用未知样品验证该模型。**结果:**所建水分定量模型的校正集内部交叉验证相关系数( $R^2$ )、校正均方差(RMSEC)和预测均方差(RMSEP)分别为 0.982 9, 0.178, 0.196;验证集 NIR 预测值与甲苯法参考值的  $t$  检验值为 -0.615, 双侧  $P > 0.05$ , 差异无统计学意义。**结论:**该方法操作简便,测定快速,结果准确,可用于木香药材中水分含量的快速测定。

**[关键词]** 近红外光谱技术; 结合偏最小二乘法; 木香; 水分; 快速测定

**[中图分类号]** R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2014)15-0082-04

**[doi]** 10.13422/j.cnki.syfjx.2014150082

## Rapid Determination of Moisture in Aucklandiae Radix by Near-infrared Spectroscopy with PLS

LEI Jing-wei, FAN Ming-yue, BAI Yan\*, GUO Yan-li, ZHANG Qiang, XIE Cai-xia  
(Henan University of Traditional Chinese Medicine, Zhengzhou 450046, China)

**[Abstract]** **Objective:** This paper mainly studies the application of near infrared spectroscopy with PLS for rapid determination of moisture in Aucklandiae Radix. **Method:** Through collecting near-infrared spectra of Aucklandiae Radix by near-infrared diffuse reflectance spectroscopy technique with Toluene method measurements as a reference value, the quantitative model of moisture was built by partial least squares (PLS), and it was verified by the unknown samples. **Result:** The correlation coefficients ( $R^2$ ) the root-mean-square error of calibration (RMSEC) and the root-mean-square error of cross-validation (RMSEP) of the quantitative calibration model of moisture was 0.982 9, 0.178, 0.196; T test value of NIR predicted values and the reference values of the validation set was -0.615, bilateral  $P = 0.545 > 0.05$ , and the difference was not significant. **Conclusion:** The method is simple, quick, accurate and no polluted, and it can be applied for the rapid determination of moisture in Aucklandiae Radix.

**[Key words]** near-infrared spectroscopy; partial least squares; Aucklandiae Radix; moisture; rapid determination

木香是菊科植物云木香和川木香的通称,为香连丸、木香顺气丸、归脾丸、香砂养胃丸等中药制剂的主要原料。木香味辛、苦,性温;归脾、胃、胆、大

肠、三焦经,辛行苦泄,可升可降,具有行气止痛、疏肝利胆、健脾消食功效,是中医上常用的中药之一。2010年版《中国药典》对木香的质量控制做出了明

**[收稿日期]** 20130823(005)

**[基金项目]** 河南省教育厅科学技术研究重点项目(14B360007);河南中医学院研究生创新基金项目(2013YCX014)

**[第一作者]** 雷敬卫,博士,副教授,从事中药质量控制研究, Tel:0371-65955127; E-mail: ljwei@haictm.edu.cn

**[通讯作者]** \*白雁,教授,博士研究生导师,从事利用现代分析手段对中药品质进行分析和评价, Tel:0371-65962967, E-mail:934337931@qq.com

确的规定,其水分不得过 14.0% (附录 IX H 第二法)。由于木香中水分含量的高低直接影响木香药材的贮存及质量,故控制木香药材中水分的含量对评价木香质量有重要的意义。虽然采用甲苯法测定其水分并不破坏其中挥发油,但甲苯为毒性有机试剂,且具有挥发性,该法取样量大且检定时间长,浪费试剂且污染环境,对人体伤害较大。

近红外光谱分析技术是一种快速无损的绿色分析技术,具有快速分析样品、处理简单、无需试剂消耗等特点<sup>[1-2]</sup>,目前已经陆续用于药效成分的含量测定<sup>[3]</sup>、中药纯化过程分析<sup>[4]</sup>、天然药物鉴别<sup>[5-6]</sup>和药材的快速模式识别<sup>[7-8]</sup>等。根据目前的研究进展,这种快速检测技术是最有希望在中药生产过程实现工业化应用。本研究以木香为研究对象,采用近红外漫反射光谱技术结合 PLS 建立了木香中水分的定量分析模型,为大批量木香样品中水分的含量测定提供一种新的方法,同时也为木香的快速评价与在线检测提供参考和依据。

## 1 材料

6700 型近红外光谱仪(美国 Thermo Nicolet 公司,配有 InGaAs 探测器,50 mL 标准石英杯,OMNIC 光谱采集软件,TQAnalyst 8.0 软件),FW-200 型高速药材粉碎机(北京中兴伟业仪器有限公司),101A-2B 型电热鼓风干燥箱(上海实验仪器厂有限公司),试验用样品由河南省宛西制药股份有限公司提供,由河南中医学院董诚明教授鉴定为菊科植物木香 *Aucklandia lappa* Decne. 的根。共 86 份。

## 2 方法与结果

**2.1 近红外光谱的采集** 取上述 86 份样品适量,粉碎,过 80 目药典筛,取约 5 g 粉末装入石英杯,混合均匀,依以下条件进行扫描,采集光谱图。测样方式:积分球漫反射,分辨率  $8\text{ cm}^{-1}$ ,扫描次数 64 次,扫描范围  $12\ 000\sim 4\ 000\text{ cm}^{-1}$ ,温度  $25\sim 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,相对湿度  $55\%\sim 65\%$ 。每个样品重复扫描 3 次,计算平均光谱以建立模型,86 份样品的近红外光谱叠加图见图 1。

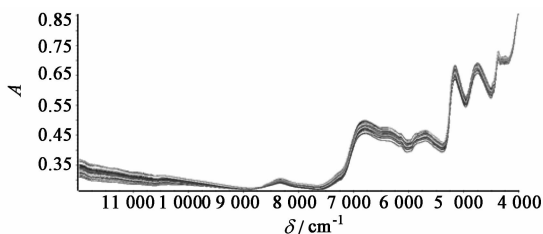


图 1 86 份木香的 NIR 原始光谱叠加

**2.2 木香中水分的参考值测定** 由于木香中含有大量的挥发油成分,故其水分的测定采用 2010 年版《中国药典》一部附录 IX H 水分测定法中第二法“甲苯法”<sup>[9]</sup>。

取木香样品约 30 g,精密称定,装入水分测定仪的圆底烧瓶 A 中,加甲苯 200 mL,将仪器各部分连接,自冷凝管顶端加入甲苯,至充满 B 管的狭细部分。待甲苯开始沸腾时,调节温度,使每秒钟馏出 2 滴。待测定管刻度部分的水量不再增加时,将冷凝管内部用甲苯冲洗,继续蒸馏 5 min,放冷至室温。检读水量,并计算各木香样品中的含水量(%),结果见表 1。

表 1 木香中水分测定 %

No.	水分	No.	水分	No.	水分	No.	水分
1	10.53	23	10.83	45	10.15	67	10.64
2	12.73	24	10.80	46	10.55	68	10.84
3	12.13	25	10.42	47	10.78	69	12.85
4	10.85	26	10.39	48	11.00	70	10.62
5	10.56	27	11.62	49	9.73	71	10.12
6	9.80	28	11.38	50	9.98	72	12.61
7	9.93	29	11.76	51	11.30	73	10.73
8	10.04	30	10.26	52	11.51	74	10.74
9	11.40	31	10.20	53	11.99	75	11.43
10	9.54	32	11.86	54	11.16	76	11.88
11	10.29	33	10.10	55	12.59	77	11.71
12	10.00	34	10.78	56	12.04	78	12.47
13	10.37	35	11.55	57	9.06	79	10.74
14	10.50	36	10.38	58	10.52	80	13.15
15	11.55	37	10.35	59	10.65	81	12.06
16	9.33	38	11.01	60	11.35	82	11.61
17	11.13	39	10.82	61	11.25	83	11.65
18	10.08	40	13.06	62	10.76	84	13.26
19	10.89	41	11.21	63	12.02	85	11.54
20	9.93	42	11.86	64	11.75	86	10.18
21	10.35	43	11.52	65	10.93		
22	11.67	44	11.03	66	10.64		

**2.3 木香中水分含量定量模型的建立与验证** 从试验用 86 份木香样品中,根据木香中水分含量的分布范围,选择其中 65 份有代表性的样品组成校正集,其余 21 个样品为验证集,其含量范围处于校正集样品含量范围之内<sup>[10]</sup>。表 2 为校正集和验证集样品水分含量的分布范围。

表 2 校正集与验证集样品水分分布范围

样品	样品量	最大值/%	最小值/%	平均值/%
校正集	65	13.26	9.06	11.05
验证集	21	12.06	9.93	10.98

**2.3.1 光谱预处理方法的选择** 近红外光谱的采集容易受颜色、样品颗粒大小等影响,导致近红外光谱的基线漂移和平移,因此,必须对原始光谱进行预处理,常用的预处理方法有多元散射校正法(MSC),标准归一化法(SNV),一阶导数法(First derivative),二阶导数法(Second derivative)<sup>[11]</sup>等。表 3 为使用不同预处理方法后,校正集内部交叉验证相关系数( $R^2$ )、校正均方差(RMSEC)及验证集预测均方差(RMSEP)的比较。其中  $R^2$  越接近 1, RMSEC, RMSEP 越小越好<sup>[12]</sup>。由表可以看出, MSC + Second Derivative 处理方法效果最好。

表 3 不同预处理方法对定量模型性能的影响

光谱预处理方法	$R^2$	RMSEC	RMSEP
Constant (无)	0.610 9	0.767	0.785
MSC(多元散射校正)	0.460 1	0.860	0.624
SNV(标准归一化)	0.459 9	0.860	0.623
SNV + First Derivative(一阶导数)	0.878 0	0.463	0.347
MSC + First Derivative(一阶导数)	0.912 3	0.396	0.322
MSC + Second Derivative(二阶导数)	0.982 9	0.178	0.196

**2.3.2 建模波段的选择** 在建立模型时需要不断选择特征波段以调整模型的准确性<sup>[13]</sup>,以  $R^2$  和 RMSECV 为指标,对不同波段进行手动优化比较。结果见表 4,在 4 045.81 ~ 10 648.99  $\text{cm}^{-1}$  波段区间,  $R^2$  最接近 1, RMSECV 最小,故选择此波段为最佳建模波段。

表 4 不同光谱范围对  $R^2$  和 RMSECV 的影响

光谱范围/ $\text{cm}^{-1}$	$R^2$	RMSECV
4 045.81 ~ 10 648.99	0.982 9	0.827
4 034.35 ~ 7 624.13	0.821 0	0.863
5 084.68 ~ 8 766.89	0.975 3	0.902

**2.3.3 主成分数的选择** 用 PLS 法建立近红外定量模型时,主成分数的选择对模型的优劣有显著影响。从图 2 中可以看出,当 PLS 因子数为 5 时 RMSECV 较小,为最佳建模主成分数。

**2.3.4 定量模型的建立** 运用 TQAnalyst8.0 软件中的 PLS 法建立模型,对光谱进行 SMC + Second Derivative 预处理,采用 4 045.81 ~ 10 648.99  $\text{cm}^{-1}$  波段,5 个主成分数进行建模,所建立模型的  $R^2 =$

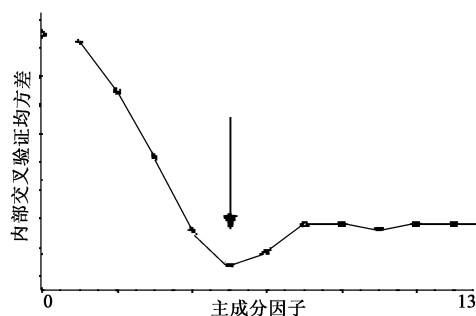


图 2 RMSECV 值随主成分的变化

0.982 9, RMSEC = 0.178, RMSEP = 0.196。NIR 预测值与甲苯法参考值的相关图见图 3,偏差图见图 4,从图中可以看出 NIR 预测值与甲苯法参考值接近,该模型可用于木香中水分的定量分析。

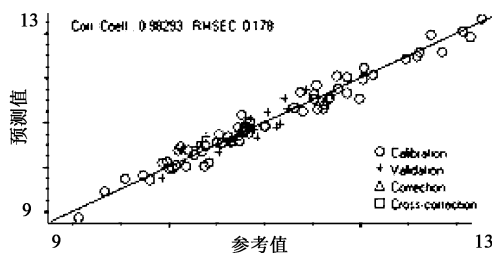


图 3 NIR 预测值与参考值的相关

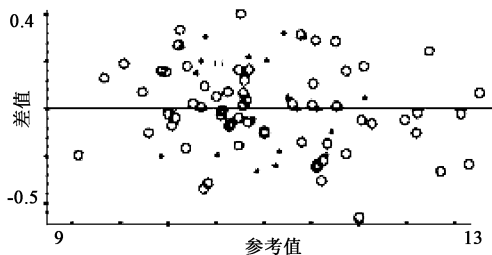


图 4 NIR 预测值与参考值的偏差

**2.3.5 定量模型的验证** 将 21 份验证集样品的 NIR 图谱输入校正模型,预测其水分含量,如表 5 所示。经配对  $t$  检验,21 个样品 NIR 预测值与甲苯法参考值的  $t$  检验值为 -0.615, 双侧  $P = 0.545 > 0.05$ 。说明近红外预测值与甲苯法参考值之间差异无统计学意义。

### 3 讨论

中药中水分的含量与药材的质量密切相关,而其质量的优劣直接关系到临床治疗效果,因此严格控制药材水分含量势在必行。本实验利用近红外光谱分析技术结合 PLS 建立了木香中水分的定量分析模型,该方法为制药企业实现快速、批量检测提供了参考和依据。

近红外光谱分析技术是一种新兴的绿色分析技

表 5 验证集样品的近红外预测值与甲苯法参考值 %

No.	甲苯法	近红外	No.	甲苯法	近红外
1	10.85	11.07	12	10.52	10.32
2	9.93	9.73	13	11.35	11.35
3	10.29	10.44	14	11.25	11.30
4	11.13	10.89	15	10.93	10.67
5	10.89	10.84	16	10.64	10.56
6	10.35	10.55	17	11.43	11.73
7	10.39	10.69	18	11.71	11.61
8	11.21	11.53	19	11.56	11.56
9	11.03	11.23	20	12.06	12.11
10	10.15	10.42	21	11.65	11.46
11	11.16	10.98			

术,分析过程不用化学试剂、不污染环境,节约检测成本,能真正实现“绿色”检验,同时有利于制药企业内部实现对药材的快速检测,提高分析效率,节约分析成本,为近红外光谱分析技术在中药质量控制研究中的应用奠定了基础。

#### [参考文献]

- [1] 王宁,傅春华,周爱敏,等. 近红外漫反射光谱法直接测定小儿消食片中总有机酸的含量[J]. 中国中药杂志,2007,32(15):1597.
- [2] 任卫波,韩建国,张蕴薇,等. 近红外光谱分析原理及其在牧草航天育种的应用前景[J]. 光谱学与光谱分析,2008,28(2):303.
- [3] 刘雪松,程翼宇. 用于中药药品质量快速检测的近红外光谱模糊神经元分类方法[J]. 化学学报,2005,63(24):2216.

- [4] 杨南林,程翼宇,瞿海斌. 1种用于中药纯化过程的近红外光谱分析新方法[J]. 化学学报,2003,61(5):742.
- [5] Laasonen M, Harmia P T, Simard C L, et al. Fast identification of *Echinacea purpurea* dried roots using near-infrared spectroscopy [J]. *Anal Chem*, 2002, 74(11):2493.
- [6] 汤彦丰,张卓勇,范国强. 中草药大黄的近红外光谱和人工神经网络鉴别研究[J]. 光谱学与光谱分析,2004,24(11):1348.
- [7] Woo Y A, Kim H J, Ze K R. Near-infrared (NIR) spectroscopy for the non-destructive and fast determination of geographical origin of *Angelica gigas* Radix [J]. *J Pharm Biomed*, 2005,36(5):955.
- [8] 瞿海斌,杨海雷,程翼宇. 近红外漫反射光谱法快速无损鉴别阿胶真伪[J]. 光谱学与光谱分析,2006,26(1):60.
- [9] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[S]. 北京:中国医药科技出版社,2010:57.
- [10] 李家春,萧伟,孙兰,等. 基于近红外光谱的白芍药材快速分析[J]. 中国实验方剂学杂志,2012,18(6):57.
- [11] 吴利敏,杨琼,周尚,等. 近红外光谱法快速测定虎杖中虎杖苷、白藜藜醇、大黄素的含量[J]. 药物分析杂志,2012,32(9):1583.
- [12] 章顺楠,杨海雷,刘占强,等. 近红外光谱法在线检测复方丹参滴丸料液中有有效成分含量[J]. 药物分析杂志,2009,29(2):192.
- [13] 韩吴琦,黄永丽,郭兴辉. 近红外光谱鉴别法在中成药领域应用之初探[J]. 中国实验方剂学杂志,2012,18(22):166.

[责任编辑 顾雪竹]

## 欢迎订阅 2015 年度《中国实验方剂学杂志》

《中国实验方剂学杂志》由国家中医药管理局主管,中国中医科学院中药研究所和中国中西医结合学会中药专业委员会主办的学术刊物,已成为“中国中文核心期刊”、“中国科技核心期刊(遴选)”、“中国学术期刊综合评价数据库来源”期刊、“中国期刊网、中国学术期刊光盘版”全文收录期刊、美国《化学文摘》统计源期刊;并被评为“中国中医药优秀期刊”及“中国学术期刊优秀期刊”。本刊创建于1995年10月,主要设置栏目:学术专论、综述、工艺与制剂、化学与分析、药物代谢、药理、毒理、临床、数据挖掘等。本刊的读者对象是从事中西医药,尤其是方剂教学、科研、医疗、生产的高、中级工作者,以及中医院校的高年级学生等。

本刊现为半月刊,16开本,242页,标准刊号:ISSN1005-9903;CN11-3495/R。每期定价35元,全年840元。国内外公开发行,国内由北京市报刊发行局办理总发行,邮发代号:2-417;国外由中国国际图书贸易总公司办理发行,代号:SM4655,欢迎订阅。本刊编辑部也办理邮购。地址:北京市东直门内南小街16号,《中国实验方剂学杂志》编辑部,邮编:100700,联系电话:(010)84076882,电子邮件:syfxj\_2010@188.com,网址:www.syfxjzz.com。