

# 延胡索中3种成分近红外同步定量检测模型的建立

顾超<sup>1</sup>, 岳显可<sup>2</sup>, 杜伟锋<sup>1\*</sup>, 石森林<sup>1</sup>, 葛卫红<sup>1\*</sup>

(1. 浙江中医药大学, 杭州 310053; 2. 浙江中医药大学中药饮片有限公司, 杭州 311401)

**[摘要]** 目的:建立延胡索近红外定量检测模型,快速测定延胡索中去氢紫堇碱、延胡索乙素、紫堇碱的含量。方法:通过HPLC测定延胡索中去氢紫堇碱、延胡索乙素、紫堇碱的化学值,并通过近红外光谱技术分别采集其近红外光谱,将化学值与近红外光谱一一对应,以偏最小二乘法建立校正模型,采用一阶求导和多元散射校正对模型进行优化,形成最佳延胡索近红外定量检测模型。结果:建立的去氢紫堇碱、延胡索乙素、紫堇碱校正模型的相关系数分别为0.987,0.998,0.997。通过验证集验证,去氢紫堇碱、延胡索乙素、紫堇碱3种生物碱成分真实值与预测值的相关系数分别为0.943,0.978,0.991,相对偏差分别为-14.75%~18.08%, -4.73%~9.23%, -10.99%~9.70%。结论:建立的近红外定量模型预测精度较高,可以用于延胡索3种生物碱成分的快速同步测定。

**[关键词]** 延胡索; 近红外光谱; 去氢紫堇碱; 延胡索乙素; 紫堇碱

**[中图分类号]** R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2017)03-0060-06

**[doi]** 10.13422/j.cnki.syfjx.2017030060

**[网络出版地址]** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20160929.0950.050.html>

**[网络出版时间]** 2016-09-29 9:50

## Establishment of NIRS Quantitative Model for Synchronous Quantitative Detection of Contents of Three Alkaloids in Corydalis Rhizoma

GU Chao<sup>1</sup>, YUE Xian-ke<sup>2</sup>, DU Wei-feng<sup>1\*</sup>, SHI Sen-lin<sup>1</sup>, GE Wei-hong<sup>1\*</sup>

(1. Zhejiang Chinese Medical University, Hangzhou 310053, China;

2. Zhejiang Chinese Medical University Medical Pieces Co. Ltd., Hangzhou 311401, China)

**[Abstract]** **Objective:** To establish the near-infrared spectroscopy (NIRS) quantitative model to determine the contents of dehydrocorydaline, tetrahydropalmatine and corydaline in Corydalis Rhizoma rapidly. **Method:** High performance liquid chromatography (HPLC) was used to determine the authentic contents of dehydrocorydaline, tetrahydropalmatine and corydaline in Corydalis Rhizoma. The spectrum was collected through near infrared diffuse reflection spectroscopy. Then the authentic contents were corresponded to the near infrared spectrum one by one. The correction model was established by partial least squares (PLS) and optimized by multiple scattering correction (MSC) & first derivative. **Result:** Correlation coefficient (*R*) was 0.987, 0.998, and 0.997 respectively for dehydrocorydaline, tetrahydropalmatine, and corydaline correction models respectively. The validation set indicated that the correlation coefficient between predicted content and authentic content of dehydrocorydaline, tetrahydropalmatine and corydaline was 0.943, 0.978 and 0.991 respectively, and their relative deviation was -14.75% -18.08%, -4.73% -9.23% and -10.99% -9.70% respectively. **Conclusion:** The established NIRS quantitative model had high prediction accuracy, and could be used to determine the contents

**[收稿日期]** 20160227(002)

**[基金项目]** 国家中医药行业专项(201507002);浙江省重中之重一级学科—中药学开放基金项目

**[第一作者]** 顾超,在读硕士,从事中药药理与新产品开发研究,E-mail:1248273947@qq.com

**[通讯作者]** \*杜伟锋,硕士,助理研究员,从事中药炮制及质量研究,Tel:0571-87195895,E-mail:duweifeng\_200158@sohu.com;

\*葛卫红,博士,教授,从事中药药理与新产品开发研究,Tel:0571-87195888,E-mail:geweihong@hotmail.com

of three alkaloids in *Corydalis Rhizoma* rapidly and synchronously.

[ **Key words** ] *Corydalis Rhizoma*; near-infrared spectrometry ( NIRS ); dehydrocorydaline; tetrahydropalmatine; corydaline

延胡索<sup>[1]</sup>是罂粟科植物延胡索的干燥块茎,浙八味之一,具有活血化瘀、行气止痛的功效,现代药理研究表明延胡索具有显著的镇痛、镇静、降压和抗心律失常的功效。延胡索主要成分为去氢紫堇碱、延胡索乙素、紫堇碱等。近红外光谱(near-infrared spectroscopy, NIRS)<sup>[2-5]</sup>分析是指通过采集近红外光谱区(波长范围 750 ~ 2 526 nm)中包含的物质结构信息,对有机组分进行定性和定量分析的技术。与传统的分析技术相比, NIRS 具有分析速度快、分析效率高、非破坏性、分析成本低、测试稳定性好等优势<sup>[6]</sup>,因此在中药研究领域得到广泛的应用<sup>[7-8]</sup>。目前单一指标质量控制已经不能充分地反映延胡索的品质和适应生产的需要,因此需要建立延胡索多指标快速定量检测方法。本课题组前期已建立了延胡索乙素的近红外定量检测模型<sup>[9]</sup>,本文在前期的研究基础上由单一成分扩展至多成分的近红外定量检测,建立了去氢紫堇碱、延胡索乙素、紫堇碱 3 种成分的近红外定量检测模型。本模型能快速同时测定延胡索中 3 种成分的含量,为延胡索的质量评价提供一定的依据。

## 1 材料

Antaris II 型傅立叶变换近红外光谱仪,配有漫反射积分球附件,附带 TQ Analyst 8.3.125 分析软件(美国 Thermos 公司);U3000 型高效液相色谱仪(日本 Dionex 公司),NT-xs105 型 1/10 万电子分析天平,ME-204E 型电子分析天平(Switzerland Mettler Toledo),DFD-700 型电热恒温水浴锅(天津市泰斯特仪器有限公司)。

对照品去氢紫堇碱(纯度 98.12%,批号 141207),紫堇碱(纯度 98.56%,批号 150327),均购自成都西亚化工有限公司;延胡索乙素(纯度 99.60%,批号 110726-201112)购自中国食品药品检定研究院;甲醇色谱纯,其他试剂均为分析纯;纯水(娃哈哈集团)。

延胡索样品 100 批(产自浙江磐安、安徽亳州、河北安国、陕西、辽宁等地)。经浙江中医药大学中药饮片有限公司质检部钱敏主管中药师鉴定为罂粟科植物延胡索 *Corydalis yanhusuo* 的干燥块茎。

## 2 方法与结果

**2.1 近红外光谱采集** 将延胡索样品粉碎并过 5 号

筛,每份样品取 10 g,混合均匀后放入石英样品杯中,摊平,以内置背景作为参比,扣除参比,采集光谱图。采样方式积分球漫反射,波数区间 4 000 ~ 10 000  $\text{cm}^{-1}$ ,分辨率 8.0  $\text{cm}^{-1}$ ,扫描信号累加 64 次,温度 (25 ± 2) °C,相对湿度 45% ~ 50%。每份样品扫描 3 次,取其平均光谱作为样品的近红外光谱。

## 2.2 HPLC 测定

**2.2.1 色谱条件** Agilent Zorbax XDB-C<sub>18</sub> 色谱柱(4.6 mm × 150 mm, 5  $\mu\text{m}$ ),以甲醇(A)-0.1%磷酸溶液(三乙胺调 pH 6.0)(B)为流动相,梯度洗脱(0 ~ 8 min, 65% ~ 54% B; 8 ~ 48 min, 54% ~ 25% B; 48 ~ 50 min, 25% B; 50 ~ 60 min, 25% ~ 60% B);流速 1.0  $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,检测波长 280 nm,进样量 10  $\mu\text{L}$ ,温度 25 °C。

**2.2.2 供试品溶液的制备**<sup>[1]</sup> 取本品粉末(过三号筛)约 0.5 g,精密称定,置平底烧瓶中,精密加入浓氨试液-甲醇(1:20)混合溶液 50 mL,称定质量,冷浸 1 h 后加热回流 1 h,放冷,再称定质量,用浓氨试液-甲醇(1:20)混合溶液补足减失的质量,摇匀,滤过。精密量取续滤液 25 mL,蒸干,残渣加甲醇溶解,转移至 5 mL 量瓶中,并稀释至刻度,摇匀,用 0.45  $\mu\text{m}$  微孔滤膜滤过,取续滤液,即得。

**2.2.3 对照品溶液的制备** 取去氢紫堇碱 6.43 mg,延胡索乙素 7.75 mg,紫堇碱 5.75 mg,精密称定,分别置于 10 mL 量瓶中,加甲醇至刻度线,作为储备液,质量浓度分别为去氢紫堇碱 0.643 0  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,延胡索乙素 0.775 0  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,紫堇碱 0.575 0  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。分别精密吸取对照品储备液 0.2, 0.25, 0.5, 1, 2.5 mL,置于 5 mL 量瓶中,加甲醇至刻度线,制成去氢紫堇碱的质量浓度分别为 0.025 71, 0.032 13, 0.064 27, 0.128 5, 0.321 3  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ;延胡索乙素 0.030 99, 0.038 74, 0.077 49, 0.155 0, 0.387 4  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ;紫堇碱 0.022 98, 0.028 73, 0.057 46, 0.114 9, 0.287 3  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的对照品溶液。

**2.2.4 系统适用性试验** 分别精密吸取对照品溶液与供试品溶液各 10  $\mu\text{L}$ ,注入高效液相色谱仪,测定峰面积并分别计算供试品溶液中去氢紫堇碱、延胡索乙素、紫堇碱的含量,每个供试品溶液样品平行测定 3 次,取平均值。

## 2.3 方法学考察

**2.3.1 线性关系考察** 分别取已配置的系列浓度对照品溶液,精密吸取 10  $\mu\text{L}$ ,注入液相色谱仪,测定其峰面积。以峰面积为纵坐标,去氢紫堇碱、延胡索乙素、紫堇碱对照品进样量( $\mu\text{g}$ )为横坐标,绘制标准曲线,计算得回归方程,去氢紫堇碱  $Y = 14.980X + 0.2672 (r = 0.9999)$ ;延胡索乙素  $Y = 13.670X + 0.7029 (r = 0.9999)$ ;紫堇碱  $Y = 12.463X + 0.2943 (r = 0.9999)$ 。结果表明去氢紫堇碱在 0.2571 ~ 3.2134  $\mu\text{g}$ ,延胡索乙素在 0.3099 ~ 3.8744  $\mu\text{g}$ ,紫堇碱在 0.2298 ~ 2.8730  $\mu\text{g}$  呈良好的线性关系,符合试验要求。

**2.3.2 精密度试验** 取去氢紫堇碱 0.06427  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,延胡索乙素 0.07749  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,紫堇碱 0.05746  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  对照品溶液,连续进样 6 次,测定并计算。结果去氢紫堇碱、延胡索乙素和紫堇碱峰面积的 RSD 分别为 1.4%,0.7%,1.0%。表明仪器的精密度良好,符合试验要求。

**2.3.3 稳定性试验** 取延胡索样品,按 2.2.2 项下方法制备供试品溶液,分别在制备后 0,5,10,15,20,25 h 进样,测定并计算。结果去氢紫堇碱、延胡

索乙素和紫堇碱峰面积的 RSD 分别为 1.3%,1.1%,0.8%。表明在 25 h 内,供试品溶液稳定性良好,符合试验要求。

**2.3.4 重复性试验** 取同一延胡索样品 6 份,按 2.2.2 项下方法制备供试品溶液,分别进样,测定去氢紫堇碱、延胡索乙素和紫堇碱的平均质量分数分别为 0.212%,0.093%,0.214%,RSD 分别为 1.7%,1.4%,1.1%。表明本方法重复性良好,符合试验要求。

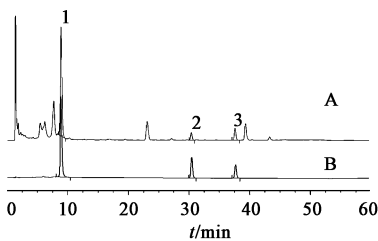
**2.3.5 加样回收率试验** 取已知含量的延胡索药材粉末约 0.5 g,精密称定,平行 6 份,分别按样品含量-对照品(1:1)大致比例加入混合对照品溶液适量,按 2.2.2 项下方法制备供试品溶液,分别进样,测定,结果去氢紫堇碱、延胡索乙素和紫堇碱的平均加样回收率分别为 97.91%,101.62%,99.04%,RSD 分别为 1.7%,1.3%,0.9%。表明该方法的准确度良好,符合试验要求。

**2.4 延胡索化学值的测定结果** 100 批延胡索经 HPLC 测定其中去氢紫堇碱、延胡索乙素、紫堇碱含量后,随机抽取 10 批作为验证集,其余 90 批作为校正集。结果见表 1,图 1。

表 1 校正集和验证集样品测定值范围

Table 1 Content range of calibration model and prediction model

成分	校正集 ( $n = 90$ )				验证集 ( $n = 10$ )			
	最小值	最大值	平均值	RSD	最小值	最大值	平均值	RSD
去氢紫堇碱	0.0646	0.2755	0.1771	32.4	0.1027	0.2440	0.1679	28.2
延胡索乙素	0.0147	0.1102	0.0544	45.3	0.0306	0.0791	0.0569	36.7
紫堇碱	0.0105	0.2107	0.0764	71.3	0.0210	0.1388	0.0848	59.7



A. 延胡索提取物;B. 对照品;1. 去氢紫堇碱;2. 延胡索乙素;3. 紫堇碱

图 1 延胡索 HPLC

Fig. 1 HPLC chromatography of Corydalis Rhizoma

**2.5 延胡索近红外光谱** 从图 2 可以观察到,4 260  $\text{cm}^{-1}$ 和 4 330  $\text{cm}^{-1}$ 附近为亚甲基 C-H 的伸缩振动、变形振动组合频;4 732  $\text{cm}^{-1}$ 为 N-H 的对称伸缩振动和弯曲振动的组合频;5 300 ~ 5 100  $\text{cm}^{-1}$ 为水分 O-H 的合频,CH = CH 的 C-H 合频;6 660

$\text{cm}^{-1}$ 和 6 940  $\text{cm}^{-1}$ 附近分别为 N-H 和 O-H 伸缩振动的一级倍频。在 9 000 ~ 8 000  $\text{cm}^{-1}$ 为 C-H 伸缩振动的二倍频峰。

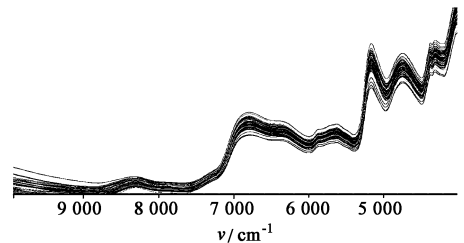


图 2 延胡索近红外光谱

Fig. 2 NIRS chromatography of Corydalis Rhizoma

## 2.6 定量模型建立

**2.6.1 校正模型的选择** 偏最小二乘法 (partial least squares method, PLS) 和主成分回归法

(principle component regression method, PCR) 是近红外光谱定量分析中 2 种常用的校正模型<sup>[6-7]</sup>, 以相关系数( $R$ ), 均方差(RMSEC), 预测均方差(RMSEP)为考察指标, 对其进行考察。由表 2 可以得到, 以 PCR 建立校正模型时  $R$  分别为 0.498, 0.837, 0.822, 以 PLS 法建立校正模型时  $R$  分别为 0.986, 0.997, 0.997。采用 PLS 预测精度比 PCR 法好, 因此采用 PLS 建立校正模型。

表 2 不同化学计量法对校正模型的影响

Table 2 Effect of different chemometrics on correction model

化学计量法	成分	$R$	RMSEC	RMSEP
PCR	去氢紫堇碱	0.498	0.049 0	0.036 2
	延胡索乙素	0.837	0.013 6	0.005 2
	紫堇碱	0.822	0.032 4	0.009 1
PLS	去氢紫堇碱	0.986	0.009 2	0.002 8
	延胡索乙素	0.997	0.001 8	0.003 4
	紫堇碱	0.997	0.004 0	0.009 7

**2.6.2 光谱波段的选择** 在建立校正模型时, 并非所有的数据都是有效信息, 因此必须对光谱波段进行考察, 以减少冗余信息, 提高模型预测精度<sup>[8-13]</sup>。因此采用 PLS 法建模时, 通过 TQ Analyst 软件推荐, 同时选择  $10\ 000 \sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ ,  $8\ 700 \sim 5\ 400\ \text{cm}^{-1}$ ,  $5\ 400 \sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ , 共 3 个波段进行考察, 以  $R$ , RMSEC, RMSEP 为考察指标, 由表 3 可以得到, 在  $8\ 700 \sim 5\ 400\ \text{cm}^{-1}$  波段, 模型预测精度较好。猜测因为在  $10\ 000 \sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$  光谱范围内, 冗余信息过多, 影响了模型建立过程中对数据的采集; 而在  $5\ 400 \sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$  可能引入水分的影响, 使模型预测精度下降。

表 3 不同光谱范围对校正模型的影响

Table 3 Effect of different spectral intervals on correction model

成分	光谱范围/ $\text{cm}^{-1}$	$R$	RMSEC	RMSEP
去氢紫堇碱	$10\ 000 \sim 4\ 000$	0.967	0.006 3	0.005 8
	$8\ 700 \sim 5\ 400$	0.986	0.009 2	0.002 8
	$5\ 400 \sim 4\ 000$	0.248	0.054 7	0.047 5
延胡索乙素	$10\ 000 \sim 4\ 000$	0.988	0.008 4	0.040 4
	$8\ 700 \sim 5\ 400$	0.997	0.001 8	0.003 4
	$5\ 400 \sim 4\ 000$	0.904	0.010 6	0.006 1
紫堇碱	$10\ 000 \sim 4\ 000$	0.799	0.034 3	0.010 5
	$8\ 700 \sim 5\ 400$	0.997	0.004 0	0.009 7
	$5\ 400 \sim 4\ 000$	0.893	0.025 6	0.013 5

**2.6.3 光谱预处理方法的选择** 由于近红外光谱

在测定的过程中存在高频噪音、基线漂移、散射光、杂散光、仪器响应和样品状态等影响因素, 得到的光谱图包含了不必要的信息<sup>[8-13]</sup>。因此, 在建立校正分析模型前, 通过对原始光谱进行预处理达到消除各种噪声和干扰, 提高模型预测精度的目的。本文采用以下光谱预处理方法: 平滑(smoothing), 矢量归一化(SNV), 一阶求导(first derivative), 多元散射校正(MSC), MSC + first derivative 分别对光谱进行处理, 以  $R$ , RMSEC, RMSEP 为考察指标, 对其进行考察, 见表 4, 采用 MSC + first derivative 的预测精度较高, 因此采用 MSC + first derivative 预处理方法对原始光谱预处理。

表 4 不同光谱预处理方法对校正模型的影响

Table 4 Effect of different preprocessing methods on correction model

成分	光谱预处理	$R$	RMSEC	RMSEP
去氢紫堇碱	无处理	0.571	0.046 4	0.023 2
	smoothing	0.571	0.046 4	0.023 1
	SNV	0.545	0.047 3	0.024 2
	first derivative	0.993	0.006 4	0.031 2
	MSC	0.546	0.004 7	0.024 4
延胡索乙素	MSC + first derivative	0.986	0.009 2	0.002 8
	无处理	0.682	0.018 0	0.061 5
	smoothing	0.692	0.018 0	0.061 5
	SNV	0.803	0.014 9	0.065 7
	first derivative	0.753	0.016 4	0.004 0
紫堇碱	MSC	0.808	0.014 7	0.006 7
	MSC + first derivative	0.997	0.001 8	0.003 4
	无处理	0.756	0.037 3	0.065 5
	smoothing	0.756	0.037 3	0.065 5
	SNV	0.774	0.036 1	0.009 8
	first derivative	0.777	0.035 9	0.010 4
	MSC	0.818	0.032 7	0.015 6
	MSC + first derivative	0.997	0.004 0	0.009 7

**2.6.4 主因子数的选择** 采用 PLS 建立定量模型时, 主因子数的不同, 导致模型预测结果差异较大。当校正集样品数确定, 若主因子数过多, 则会引入噪音, 导致出现“过拟合”现象, 若主因子数过少, 则不能充分利用光谱信息, 导致模型预测能力较差。采用内部验证法, 以内部交叉验证均方差(RMSECV)为指标, 考察主因子数对去氢紫堇碱、紫堇碱、延胡索乙素的影响。当主因子数分别为 8, 9, 9 时, 模型的 RMSECV 最低, 模型预测精度较高。

**2.6.5 异常值的剔除** 经 outliers 优化, 以马氏

距离为评价指标,剔除溢出值,以保证模型的准确性。异常值检查结果表明有 4 个样品(校正集)出现异常,将该 4 个样品剔除后,模型预测精度进一步提高。见图 3。



图 3 预测模型异常值检查

Fig. 3 Inspection result of outlier

**2.6.6 校正模型的建立** 校正模型的参数及评价指标见表 5,去氢紫堇碱、延胡索乙素、延胡索甲素的真实值与预测值的相关性分别见图 4~6。

表 5 校正模型参数

Table 5 Parameters of correction model

成分	主因子数	R	RMSEC	RMSEP
去氢紫堇碱	8	0.987	0.009 2	0.002 8
延胡索乙素	9	0.998	0.001 8	0.003 4
紫堇碱	9	0.997	0.004 0	0.009 7

注:光谱范围均为 8 700 ~ 5 400  $\text{cm}^{-1}$ ,光谱预处理场采用 MSC + first derivative。

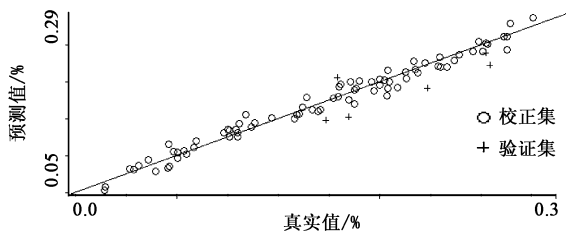


图 4 去氢紫堇碱预测值与真实值的相关性

Fig. 4 Correlation between predicted content and authentic content of dehydrocorydaline

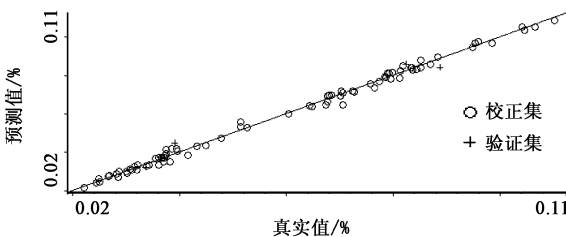


图 5 延胡索乙素预测值与真实值的相关性

Fig. 5 Correlation between predicted content and authentic content of tetrahydropalmatine

**2.6.7 模型的验证** 将验证集( $n = 10$ )样品输入定量模型中,采集其预测值,通过预测值与真实值的相关系数<sup>[9]</sup>,预测值与真实值的相对偏差,来考察模型的预测能力,其中去氢紫堇碱、延胡索乙素、紫堇碱相关系数分别为 0.943,0.978,0.991,相对偏差见表 6~8。

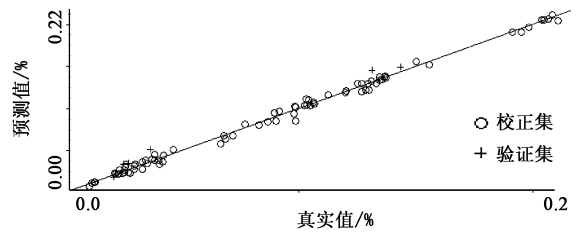


图 6 紫堇碱预测值与真实值的相关性

Fig. 6 Correlation between predicted content and authentic content of corydaline

表 6 近红外定量模型对验证集样品去氢紫堇碱预测

Table 6 Prediction results of dehydrocorydaline of validation set samples by NIRS quantitative model

No.	真实值	预测值	偏差	相对偏差
1	0.244 0	0.211 0	-0.033 0	-13.52
2	0.102 7	0.106 2	0.003 5	3.41
3	0.139 1	0.141 4	0.002 3	1.65
4	0.177 1	0.167 9	-0.009 2	-5.19
5	0.182 3	0.159 1	-0.023 2	-12.73
6	0.162 4	0.163 7	0.001 3	0.80
7	0.211 5	0.180 4	-0.031 2	-14.75
8	0.190 3	0.224 6	0.034 4	18.08
9	0.189 1	0.181 9	-0.007 1	-3.75
10	0.185 5	0.170 2	-0.015 3	-8.25

表 7 近红外定量模型对验证集样品延胡索乙素预测

Table 7 Prediction results of tetrahydropalmatine of validation set samples by NIRS quantitative model

No.	真实值	预测值	偏差	相对偏差
1	0.031 7	0.031 3	-0.000 4	-1.26
2	0.073 3	0.072 5	-0.000 7	-0.95
3	0.063 8	0.063 3	-0.000 6	-0.94
4	0.062 9	0.064 0	0.001 1	1.75
5	0.079 1	0.081 2	0.002 0	2.53
6	0.030 6	0.032 2	0.001 6	5.23
7	0.090 8	0.090 6	-0.000 3	-0.33
8	0.086 6	0.082 7	-0.003 8	-4.39
9	0.080 3	0.076 6	-0.003 8	-4.73
10	0.076 9	0.084 1	0.007 1	9.23

### 3 讨论

本文测定 100 批次延胡索样品,其中 86 批次用于建立校正模型,4 批次经 outliers 优化剔除,10 批次用于验证模型。建立的校正模型  $R$  能达到 0.986,0.997,0.997,相关性良好。通过验证集验证表明,去氢紫堇碱、延胡索乙素、紫堇碱 3 种生物碱

表 8 近红外定量模型对验证集样品紫堇碱预测

Table 8 Prediction results of corydaline of validation set samples by NIRS quantitative model

No.	真实值	预测值	偏差	相对偏差 %
1	0.020 9	0.021 2	0.000 2	0.96
2	0.129 4	0.129 1	-0.000 3	-0.23
3	0.081 6	0.074 3	-0.007 3	-8.95
4	0.109 8	0.113 1	0.003 3	3.01
5	0.138 7	0.140 7	0.001 9	1.37
6	0.028 2	0.025 2	-0.003 1	-10.99
7	0.155 2	0.157 6	0.002 4	1.55
8	0.139 6	0.138 1	-0.001 6	-1.15
9	0.121 8	0.121 1	-0.000 6	-0.49
10	0.127 9	0.140 3	0.012 4	9.70

成分真实值与预测值的相关系数分别为 0.943, 0.978, 0.991, 相对偏差分别为 -14.75% ~ 18.08%, -4.73% ~ 9.23%, -10.99% ~ 9.70%, 可用于延胡索样品的快速测定,为延胡索质量评价提供了一定的依据。相对偏差较大的数据主要集中在去氢紫堇碱,猜测可能与去氢紫堇碱的化学结构有关。相关系数越高,相对偏差越小,建立的模型预测精度越高,因此在今后的工作中,需要收集更多具有代表性的样品,用于模型的校正和优化,进一步提高模型预测精度。

[参考文献]

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[M]. 北京:中国医药科技出版社,2015:139.

[2] 陆婉珍. 现代近红外光谱分析技术[M]. 2版. 北京:中国石化出版社,2007:37.

[3] 高荣强,范世福. 现代近红外光谱分析技术的原理及应用[J]. 分析仪器,2002(3):9-12.

[4] 阮治纲,李彬. 近红外光谱分析技术的原理及在中药材中的应用[J]. 药物分析杂志,2011,31(2):408-417.

[5] 吴雪梅. 结合信号处理技术的近红外光谱分析新方法研究[D]. 西安:西北大学,2014.

[6] 张银,周孟然. 近红外光谱分析技术的数据处理方法[J]. 红外技术,2007,174(6):345-348.

[7] 姜爽,杨海龙,臧恒昌,等. 近红外光谱分析技术在中药生产过程质量控制领域的应用[J]. 食品与药品,2013,15(2):135.

[8] 吴利敏. 近红外光谱法快速检测某些中药及中成药品质的应用研究[D]. 重庆:西南大学,2013.

[9] 徐志伟,杜伟锋,张雯雯,等. 延胡索中延胡索乙素含量的近红外光谱定量模型的建立[J]. 中华中医药学刊,2013,31(12):2633-2635,2865.

[10] 杨立新,张永欣,冯伟红,等. 运用近红外光谱建立延胡索中5种生物碱成分同步测定的定量模型[J]. 中国中药杂志,2015,40(19):3830-3837.

[11] 王丽杰. 快速检测牛奶成分的近红外光谱测量方法及系统研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨理工大学,2006.

[12] 徐荣荣. 基于近红外光谱的绿茶品质成分快速检测技术的研究[D]. 合肥:安徽农业大学,2012.

[13] 黄倩倩. 近红外光谱技术快速分析黄芩、柴胡有效成分的研究[D]. 北京:中国协和医科大学,2009.

[责任编辑 顾雪竹]