

# 近红外光谱技术在枇杷叶水分含量测定中的应用

李蕾蕾,王海霞,林萍,姬生国\*  
(广东药学院中药学院,广州 510006)

**[摘要]** 目的:建立枇杷叶药材中水分含量的近红外定量模型,快速测定枇杷叶中水分含量。方法:用烘干法测定 173 批枇杷叶中水分含量,采用一阶导数法预处理近红外光谱,结合偏最小二乘法建立建立枇杷叶中水分含量的定量模型。结果:所建立的校正模型,内部交叉验证决定系数达到 0.965 86,校正均方差为 0.082 5,预测均方差为 0.137,内部交叉验证均方差为 0.152 63。结论:该近红外定量模型稳定,准确可靠,可快速对枇杷叶中水分含量进行测定。

**[关键词]** 枇杷叶;水分含量;近红外光谱

**[中图分类号]** R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2013)19-0104-04

**[doi]** 10.11653/syfy2013190104

## Application of Near-Infrared Spectroscopy in Determination of Moisture Content in *Eriobotrya japonica*

LI Lei-lei, WANG Hai-xia, LING Ping, JI Sheng-guo\*

(School of Traditional Chinese Medicine, Guangdong Pharmaceutical University, Guangzhou 510006, China)

**[Abstract]** **Objective:** To develop a method for the determination of moisture content in *Eriobotrya japonica* by NIRS. **Method:** The moisture content of 173 samples was determined by the method of drying under oven. NIR spectrograms were measured, the first derivative was used as spectral preprocessing options, and calibration model of moisture content was established by the partial least squares regression analysis. **Result:** The correlation coefficients, the root-mean-square error of calibration, the root-mean-square error of prediction and the

**[收稿日期]** 20130413(005)

**[基金项目]** 广东省科技计划项目(2009B030801044)

**[第一作者]** 李蕾蕾,硕士研究生,从事中药资源开发与道地性研究,Tel:020-39352327,E-mail:837127578@qq.com

**[通讯作者]** \*姬生国,博士,教授,从事中药资源、中药质量标准及中药新药研究以及分子生药学研究,Tel:020-39352327,E-mail:shengguo\_ji@163.com

### [参考文献]

- [1] 高学敏. 中药学[M]. 北京:中国医药科技出版社, 2008:107.
- [2] 张万福. 现代药材商品手册[M]. 北京:中国中医药出版社,1998:132.
- [3] 卫莹芳. 中药采收加工及贮运技术[M]. 北京:中国医药科技出版社,2007:506.
- [4] 国家药典委员会. 中国药典. 一部[S]. 北京:中国中医药出版社,2010:283.
- [5] 郭顺星. 人工栽培与野生黄茶中黄酮含量测定[J]. 中成药,1991,13(8):30.
- [6] 苏苏,王勇,燕吉敏,等. 反相 HPLC 法测定不同产地

黄芩中黄芩苷的含量[J]. 复旦学报,2002,41(6):714.

- [7] 潘永利. 黄芩苷对急性肺损伤大鼠的保护作用[J]. 中国实验方剂学杂志,2013,19(4):146.
- [8] 史亚军,施俊辉,陈世彬,等. 黄芩苷治疗缺血性脑损伤研究进展[J]. 中国实验方剂学杂志,2010,16(7):218.
- [9] 李海燕,李夏,金向群,等. 黄芩苷对大鼠慢性酒精性肝损伤的影响[J]. 中国实验方剂学杂志,2008,14(6):58.
- [10] 崔明宇,王艳,孙志伟,等. 黄芩苷微囊的制备及体外评价[J]. 中国实验方剂学杂志,2011,17(11):33.

[责任编辑 顾雪竹]

root-mean-square error of cross-validation of the calibration model for moisture content were 0.965 86, 0.082 5, 0.137 and 0.152 63. **Conclusion:** The method is steady, accurate, and can be used to predict moisture content of *Eriobotrya japonica* rapidly.

[ **Key words** ] *Eriobotrya japonica*; loquat; NIRS

中药材的含水量是中药材储存养护过程中的关键。《中国药典》2010年版对不同中药材中水分的含量有严格的规定<sup>[1]</sup>。但是,由于贮存环境等因素会导致水分含量的变化,进而影响药材使用中的准确度。传统的水分测定方法较繁琐,耗时较长,且受到许多条件限制,难于实现准确、快速、在线实时监测的目的。近红外光谱分析技术(NIRS)对植物药进行整体质量评价方面有很大的潜力<sup>[2-3]</sup>。国内外已有运用该技术检测小麦、稻谷和药品等中的水分含量的相关报道<sup>[4-6]</sup>。本课题组已经利用该技术对广陈皮、广藿香进行了定性及定量模型的建立<sup>[7-13]</sup>,本文利用该技术建立枇杷叶中水分含量模型,实现枇杷叶药材的快速、准确的水分测定。

## 1 材料

2012年2月和11月期间分别采集于广东、湖北、河南、四川、浙江等省,经广东药学院中药学院姬生国教授鉴定,为蔷薇科植物枇杷 *Eriobotrya japonica* (Thunb.) Lindl. 的干燥叶。按照《中国药典》2010年版一部枇杷叶项下进行加工,粉碎过60目筛,保存于自封袋中,置干燥器中备用。

傅立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(Nicolet 6700型,美国Thermo公司)。Q/ZT153-1998型电热鼓风恒温干燥器(浙江正泰仪器仪表有限公司),干燥器(四川蜀牛玻璃仪器厂),AY120型1/万天平(日本岛津公司)。

## 2 方法与结果

**2.1 水分含量的测定方法** 取样品粉末2~5g,平铺于干燥至衡重的扁形称量瓶中,厚度不超过5mm,疏松样品不超过10mm,精密称定,打开瓶盖在100~105℃干燥5h,将瓶盖盖好,移至干燥器中,冷却30min,精密称定;再在上述温度干燥1h,冷却,称重,至连续两次称重的差异不超过5mg为止;以减失的质量除以药材粉末的加入量,即得该批药材中的水分含量。173批样品中的水分含量范围为5.56%~7.33%,且分布均匀,符合《中国药典》2010年版一部关于枇杷叶药材中水分含量的规定。

**2.2 近红外光谱的采集**<sup>[14]</sup> 取样品粉末4g,混合均匀后放入石英样品杯,轻轻振摇使分布均匀。采

用积分球漫反射测样,分辨率8cm<sup>-1</sup>,扫描64次,扫描范围12000~4000cm<sup>-1</sup>,温度(22±0.5)℃;相对湿度35%~40%。每批样品重复装样并扫描5次,求平均光谱。173批样品的近红外光谱叠加图见图1。

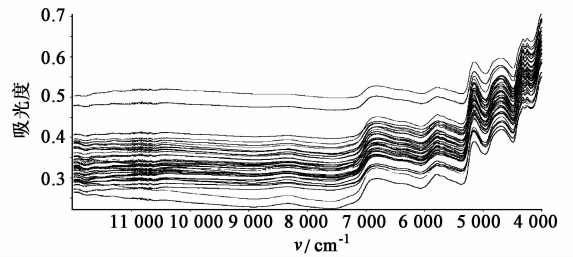


图1 173批枇杷叶样品的近红外光谱叠加

**2.3 光谱预处理** 不同样品受颜色、颗粒大小的不均匀以及杂散光等影响,将导致近红外光谱的基线漂移和光谱的不重复,因此,必须对原始光谱进行预处理。采用偏最小二乘法(Partial least squares, PLS)为建模方法,以内部交叉验证决定系数( $R^2$ )、校正均方差(Root-mean-square error of calibration, RMSEC)、预测均方差(Root-mean-square error of prediction, RMSEP)为综合指标,考察不同预处理方法对模型建立的影响。其中, $R^2$ 越接近1,说明样品分析值与近红外预测值相关性越好;RMSEC, RMSEP越小,说明模型的预测性能越好。最终确定最佳预处理方法为一阶导数法(First derivative),见表1。

**2.4 建模波段的选择** 5155cm<sup>-1</sup>和6880cm<sup>-1</sup>是水分子组合频吸收的两个谱带,主要包含了药材中水分等有关信息<sup>[7]</sup>。以 $R^2$ , RMSEC, RMSEP等为综合指标,考察不同建模波段对模型的影响,通过与其他波段对比发现,最佳建模波段为5072.43~5461.42,7016.04~7347.18cm<sup>-1</sup>。见表2。

**2.5 主因子数的选定**<sup>[15]</sup> 在回归拟合模型建立时,主因子数对模型的稳定性有很大影响,主因子数过多会导致过拟合,过少则预测精度不够。本实验以校正集内部交叉验证均方差(Root-mean-square root of crossvalidation, RMSECV)为优化参数, RMSECV越小,模型的预测精度越高,当RMSECV值最小时,所选主因子数最佳。本实验RMSECV最

表 1 不同预处理方法对模型性能的影响

光谱预处理方法	$R^2$	RMSEC	RMSEP
Constant(无)	0.914 86	0.129	0.125
SNV(标准归一化)	0.823 28	0.181	0.177
MSC(多元散射校正)	0.862 52	0.161	0.158
first derivative(一阶导数)	0.965 86	0.082 5	0.137
SNV + first derivative	0.907 49	0.134	0.152
MSC + first derivative	0.904 69	0.136	0.155

表 2 不同建模区间对模型性能的影响

建模区间/ $\text{cm}^{-1}$	$R^2$	RMSECV	RMSEP
9 528.72 ~ 4 005.95	0.907 03	0.134	0.131
8 000 ~ 5 150	0.896 11	0.141	0.136
7 799 ~ 6 821	0.870 36	0.157	0.170
6 689 ~ 7 832; 5 223 ~ 5 869	0.883 74	0.149	0.142
5 461 ~ 5 072; 7 347 ~ 7 016	0.965 86	0.082 5	0.137

小值为 0.152 63, 对应的最佳主因子数为 11。见图 2。

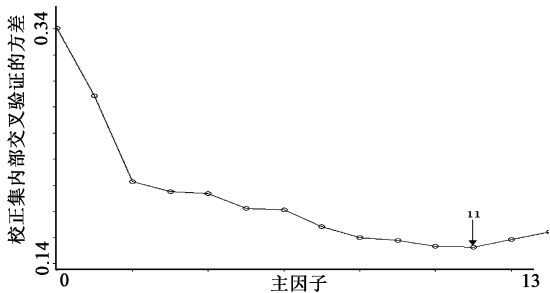


图 2 RMSECV 值随主成分的变化图

2.6 校正模型的建立<sup>[16]</sup> 运用 TQ8.0 定量分析软件中 PLS 法建立校正模型, 图 3 为 118 份校正集样品交互验证得到的 NIR 预测值与参考值之间的相关图, 可以看出, 校正集样品均匀地分布在回归线的两侧。经内部交叉验证得  $\text{RMSEC} = 0.082 5$ ,  $R^2 = 0.965 86$ 。图 4 为校正集样本与预测集样本的 NIR 预测值与参考值之间的绝对偏差图, 可以看出, NIR 测定值与药典法测定值之间的绝对偏差在  $\pm 0.3\%$ 。

2.7 校正模型和验证 近红外光谱经过 first derivative 处理后, 在  $5\ 072.43 \sim 5\ 461.42$ ,  $7\ 016.04 \sim 7\ 347.18\ \text{cm}^{-1}$ , 选择前 11 个主成分建立了最优校正模型。该模型的  $R^2 = 0.965 86$ ,  $\text{RMSEC} = 0.082 5$ ,  $\text{RMSEP} = 0.137$ 。以预测值与分析值的比值为预测回收率, 34 批验证集样品的平均预测回收率为 99.80%。见表 3。

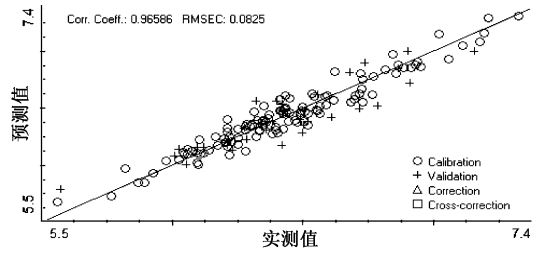


图 3 校正集样品交互验证得到的 NIR 预测值与参考值之间的相关性

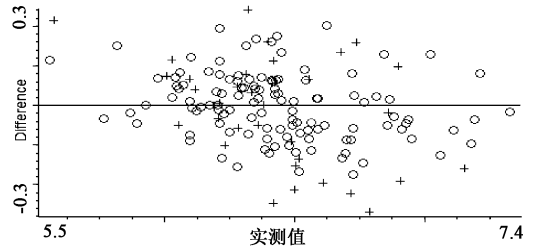


图 4 校正集样本与预测集样本的 NIR 预测值与参考值之间的绝对偏差

### 3 讨论

传统的水分测量方法主要有烘干法、甲苯法、减压干燥法和气相色谱法, 但这些测定方法操作较繁琐, 耗时较长, 且受到许多条件限制, 给数据的快速测量分析带来一定的限制。本文利用近红外光谱技术结合化学计量法获得枇杷叶药材样品中的有效信息, 通过与对应样品中水分的含量进行线性拟合而建立水分含量测定模型, 实现准确、快速、在线实时监测的枇杷叶水分含量测定方法。

本实验采用偏最小二乘法建立枇杷叶水分含量的定量分析模型, 结合多元散射校正(MSC)、标准归一化法(SNV)、一阶或二阶导数和平滑进行光谱预处理; 同时考察了不同建模波段对模型的影响, 通过与其他波段的对比, 以内部交叉验证决定系数( $R^2$ )、校正均方差(Root-mean-square error of calibration, RMSEC)、预测均方差(Root-mean-square error of prediction, RMSEP)为综合指标, 考察不同预处理方法及建模波段对模型建立的影响。最终确定采用 first derivative 处理光谱, 在  $5\ 072.43 \sim 5\ 461.42$ ,  $7\ 016.04 \sim 7\ 347.18\ \text{cm}^{-1}$  波段, 选择前 11 个主成分建立了最优校正模型。

本文利用近红外光谱法建立的枇杷叶水分含量的测定方法, 操作简便、测定速度快、对药材没有损害, 可作为药材水分含量的快速检测方法, 可应用于中药质量控制过程中的水分含量的在线分析。

表3 验证集样品的预测 %

No.	实测值	预测值	绝对偏差	平均回收率
1	6.12	6.16	0.04	99.80
2	6.74	6.89	0.15	
3	6.21	6.18	-0.03	
4	6.49	6.40	-0.09	
5	6.38	6.38	0	
6	6.29	6.23	-0.06	
7	6.71	6.49	-0.22	
8	6.68	6.81	0.13	
9	6.50	6.35	-0.15	
10	6.21	6.22	0.01	
11	6.34	6.37	0.03	
12	6.43	6.48	0.05	
13	6.40	6.56	0.16	
14	6.86	6.84	-0.02	
15	6.03	6.14	0.11	
16	6.79	6.52	-0.27	
17	6.28	6.32	0.04	
18	6.91	6.72	-0.19	
19	6.36	6.31	-0.05	
20	6.90	7.00	0.1	
21	6.01	6.08	0.07	
22	5.58	5.79	0.21	
23	6.42	6.17	-0.25	
24	6.10	6.16	0.06	
25	6.61	6.42	-0.19	
26	6.05	6.00	-0.05	
27	6.52	6.38	-0.14	
28	7.15	6.99	-0.16	
28	6.32	6.56	0.24	
30	6.50	6.29	-0.21	
31	6.31	6.39	0.08	
32	6.42	6.53	0.11	
33	6.23	6.13	-0.1	
34	6.56	6.62	0.06	

## [参考文献]

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 2部[S].

北京:国家医药科技出版社,2010:附录52.

- [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,2006:35.
- [3] 裘兰兰,李明梅,陈丽娟,等. 红外光谱法在药物定量分析中的应用[J]. 中国实验方剂学杂志,2011,17(18):272.
- [4] 范维燕,邢邯,林家永,等. 近红外光谱快速测定稻谷水分含量的研究[J]. 粮油食品科技,2008,16(5):49,69.
- [5] 金华丽,卞科. 近红外光谱法检测小麦粉中的水分含量[J]. 中国粮油学报,2010,25(8):109.
- [6] 王东,贾永,姬生国. 近红外光谱法对不同蒸制时间地黄的鉴别研究[J]. 光谱实验室,2010,27(4):1356.
- [7] 蔡佳良,郭念欣,姬生国. 不同干燥方法对广藿香中百秋李醇含量影响的近红外光谱分析[J]. 云南中医中药杂志,2013,34(1):53.
- [8] 蔡佳良,李蕾蕾,姬生国. 近红外光谱法快速测定广藿香中水分含量[J]. 药物制剂与药品质量控制,2012,31(11):1468.
- [9] 蔡佳良,黄洁燕,邓婉婷,等. 近红外光谱法快速测定广藿香中醇溶性浸出物含量[J]. 中国药学杂志,2012,47(24):2026.
- [10] 蔡佳良,黄洁燕,李蕾蕾,等. 运用近红外光谱法建立广藿香含叶量定量分析模型[J]. 中国现代应用药学,2013,30(3):260.
- [11] 蔡佳良,郭念欣,黄洁燕,等. 近红外光谱法建立测定广藿香中百秋李醇的定量模型[J]. 中国中药杂志,2012,37(14):2113.
- [12] 郭念欣,蔡佳良,姬生国. 近红外光谱技术在陈皮道地性分析中的应用[J]. 中国药房,2013,24(15):1394.
- [13] 郭念欣,蔡佳良,李蕾蕾,等. 运用近红外技术建立藿香正气胶囊中厚朴酚的定量模型[J]. 中国实验方剂学杂志,2013,19(8):146.
- [14] 白雁,李雯霞,王星,等. 近红外光谱法测定道地产区生地黄中梓醇的含量[J]. 中国实验方剂学杂志,2010,16(13):45.
- [15] 万楷杨,高慧敏,张启伟,等. 近红外漫反射光谱法快速测定苦参和白土苓药材的水分[J]. 中国实验方剂学杂志,2011,17(10):56.
- [16] 封银曼,张威,白杨,等. 黄芩提取物有效成分的近红外光谱定量分析[J]. 中国实验方剂学杂志,2012,18(7):84.

[责任编辑 顾雪竹]