

近红外光谱技术快速测定丹参药材中水浸出物含量

白雁, 李磊, 雷敬卫*, 谢彩侠, 胡春月
(河南中医学院, 郑州 450008)

[摘要] **目的:**运用近红外光谱技术和化学计量学方法,对丹参原药材中水浸出物的含量进行快速测定。**方法:**采用 TQ8.0 软件结合偏最小二乘法(PLS)建立测定丹参中水浸出物含量的近红外光谱校正模型。**结果:**采用一阶导数+多元散射校正(MSC)法,建模范围为 7 038.39~4 418.78 cm^{-1} ,主因子数为 6,校正集内部交叉验证决定系数 $R^2 = 0.984\ 30$,交互验证均方根偏差 RMSECV = 0.857,11 份样品的外部预测均方根偏差 RMSEP = 0.787。预测值的平均回收率为 100.03%。**结论:**利用近红外光谱技术建立的模型对丹参药材中水浸出物含量的测定是可行的,该方法快速、简便、结果准确,有望在中药体系中有更广泛的应用。

[关键词] 近红外光谱; 偏最小二乘法; 丹参; 水浸出物; 快速测定

[中图分类号] R283.6 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2012)20-0069-03

Rapid Determination of Water-Extract Content in *Salvia miltiorrhiza* by Near-Infrared Spectroscopy

BAI Yan*, LI Lei, LEI Jing-wei*, XIE Cai-xia, HU Chun-yue
(Henan University of Traditional Chinese Medicine, Zhengzhou 450008, China)

[Abstract] **Objective:** To determine rapidly the content of water-extract in *Salvia miltiorrhiza* by near-infrared spectroscopy and the chemometrics method. **Method:** A calibration model of near-infrared spectroscopy was built up for determination of the content of water-extract in *S. miltiorrhiza* by partial least squares (PLS) method. **Result:** The best spectral pretreatment method is MSC, the best spectral collection range is 7 038.39-4 418.78 cm^{-1} , and main fraction is 6, correlation coefficient of calibration cross validation (R^2) was 0.984 3, root mean square error of cross validation (RMSECV) was 0.857, and external prediction deviation RMSEP of 11 samples was 0.787. Predicted the average recovery was 100.03%. **Conclusion:** It was feasible to determine the water-extract content in *S. miltiorrhiza*. This method is fast and simple with consequence accuracy, which should be applied more extensively in traditional Chinese medicine system.

[Key words] near-infrared spectroscopy; PLS; *Salvia miltiorrhiza*; water-extract; rapid determination

丹参为唇形科植物丹参 *Salvia miltiorrhiza* Bge. 的干燥根和根茎,有活血去瘀、消肿止痛、养血安神

的功能^[1]。现代药理研究表明丹参对心血管系统、血液系统等的的作用十分显著^[2-4],因此其药材饮片和各种剂型的中成药广泛应用于临床。

丹参浸出物的含量是确保丹参质量安全、有效、稳定、可控的一项指标。2010 年版《中国药典》中规定丹参水溶性浸出物(按照附录 X A 项下的冷浸法测定)含量不得少于 35%。但冷浸法需要对样品进行繁琐的前处理,耗时较长,引入误差的步骤多。

近红外光谱技术是 20 世纪 90 年代以来发展速度最快的光谱分析技术,在水浸出物的测定中利用 NIR 分析技术可以使测定更加简便、快捷^[5]。由于

[收稿日期] 20111115(003)

[基金项目] 2012 年河南省点科技攻关计划项目(122102310095);河南中医学院 2011 年博士科研启动基金项目(BSJJ2011-03)

[第一作者] 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: 270938736@qq.com

[通讯作者] * 雷敬卫,博士,副教授,从事中药质量控制研究, Tel: 0371-65575596, E-mail: ljwei@hactcm.edu.cn

适合 NIR 测量的物质种类范围和场合相当广泛,目前该技术在药物质量控制方面得到了广泛应用^[4,6]。NIR 分析技术快捷、在线、无损的特点更适合用于大规模的生产之中。

本方法用 NIR 技术与化学计量学相结合对丹参水浸出物进行快速测定。

1 材料

1.1 样品来源 丹参药材由河南洛正药厂提供。

1.2 仪器 VECTOR22-NIR 型傅立叶变换近红外光谱仪(布鲁克公司,配有 PbS 和 InGaAs 检测器,附漫反射积分球,样品旋转器和石英样品杯),HC100 型粉碎机(浙江省永康市金穗机械制造有限公司),HY-8 型调速振荡器(国华电器有限公司),CS101-2D 型电热鼓风机干燥箱(中外合资重庆四达实验仪器有限公司)。

2 方法与结果

2.1 光谱采集条件 采集到的 58 份样品干燥后粉碎,过 80 目筛。取约 8 g 过筛后的药材粉末,放入石英样品杯中,混合均匀,以空气为参比,扣除背景采集光谱图,采用积分球漫反射,分辨率 8 cm^{-1} ,扫描次数 64 次,扫描范围 $12\ 000\sim 4\ 000\text{ cm}^{-1}$,温度 $18\sim 25\text{ }^\circ\text{C}$ 。

按上述试验条件进行扫描,每个样品重复扫描 3 次,求平均光谱。8 份丹参粉末的近红外光谱叠加见图 1。

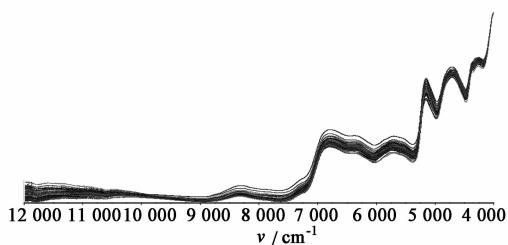


图 1 58 份样品的近红外光谱叠加

2.2 丹参药材浸出物真实值的测定^[6] 按照 2010 版《中国药典》一部附录 XA 浸出物测定法(冷浸法)测定丹参中水溶性浸出物的含量。取供试品约 4 g,精密称定,置 250~300 mL 的锥形瓶中,精密加水 100 mL,密塞,冷浸,前 6 h 内时时振摇,再静置 18 h,用干燥滤器迅速滤过,精密量取续滤液 20 mL,置已干燥至恒重的蒸发皿中,在水浴上蒸干后,于 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 3 h,置干燥器中冷却 30 min,迅速精密称定质量。以干燥品计算供试品中水溶性浸出物的质量分数(%),其质量分数范围在

41.82%~62.14%。

2.3 建立丹参药材浸出物近红外定量模型 以内部交叉验证决定系数(R^2)、内部交叉验证均方差(RMSECV)和预测均方根偏差(RMSEP)为综合指标,考察了不同建模方法的建模合理性。同时,抽出 11 份样品组成检验样品集,将冷浸法测定值做为参考值,用近红外预测值与参考值的比值为回收率来衡量模型的预测能力。

2.3.1 光谱预处理方法的选择 在近红外光谱的采集过程中会由于仪器的状态、样品状态与测量条件的差异造成近红外光谱发生细微的变化,通过对光谱进行预处理可对其予以校正。其中 R^2 越接近 1 越好, RMSEC 与 RMSEP 越小越好。本实验所选的最佳方法为一阶导数+多元散射校正(MSC),见表 1。

2.3.2 建模谱段的选择 由于所测的指标性成分不同,成分的结构也不同,因此需要选择不同的波段^[7]。由表 2 可以看出:丹参浸出物含量所对应的最佳波段范围为 $7\ 038.4\sim 4\ 418.8\text{ cm}^{-1}$ 。

表 1 丹参水浸出物模型不同于处理方法的选择

光谱预处理方法	R^2	RMSECV
多元散射校正	0.944 92	1.59
矢量归一法	0.944 03	1.63
一阶导数	0.937 71	1.69
一阶导数+多元散射校正	0.984 30	0.857
一阶导数+矢量归一法	0.958 22	1.34

表 2 丹参水浸出物的模型谱区的选择

光谱范围/ cm^{-1}	RMSECV	R^2
11 913.8~4 219.7	0.958 31	1.39
7 038.4~4 418.8	0.984 30	0.857
9 612.4~4 418.8	0.976 37	1.26
11 913.8~6 948.6	0.966 96	0.932

2.3.3 校正模型的建立^[8,9] 用 TQ8.0 软件包进行条件筛选。采用一阶导数+多元散射校正(MSC)法,建模范围 $7\ 038.39\sim 4\ 418.78\text{ cm}^{-1}$,主因子数 6,58 份丹参样品其中 47 批用于建立模型, $R^2 = 0.984\ 30$, RMSECV = 0.857, 预测均方根偏差 RMSEP = 0.787, 见图 2, 3。

2.3.4 模型的验证 从所有 58 份样品中任意抽出 11 份样品组成检验样品集,进行模型验证。如表 3 所示,11 批预测集样本的平均回收率为 100.03%。

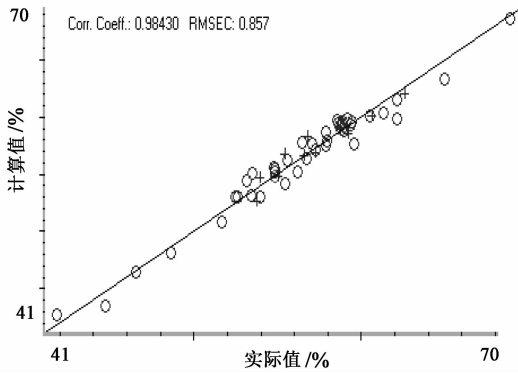


图2 训练集预测值与参考值之间的相关

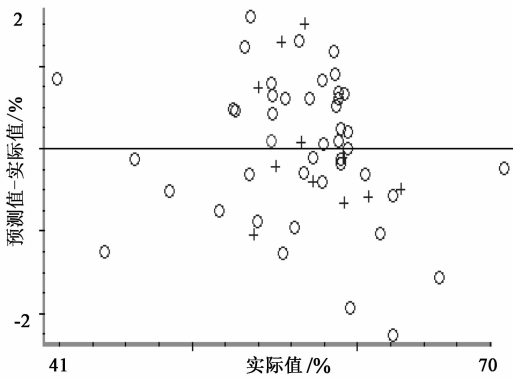


图3 测得值与真实值之间的绝对误差

表3 11批样品模拟验证 %

No.	实际相对含量	预测相对含量	绝对误差	回收率	平均回收率
2	56.78	58.30	1.51	102.66	
10	57.30	56.89	0.40	99.29	
15	60.66	60.07	0.59	99.02	
20	59.22	58.57	0.65	98.89	
25	55.05	54.83	0.22	99.59	100.03
30	59.16	59.05	0.10	99.82	
35	55.43	56.71	1.28	102.31	
38	53.74	52.69	1.04	98.05	
44	53.99	54.73	0.74	101.37	
45	56.57	56.65	0.07	100.13	
55	62.59	62.10	0.49	99.21	

3 讨论

由实验可见, $R^2 = 0.98430$ 说明真实值与模型预测值比较接近, $RMSECV = 0.857$ 说明模型的偏差较小, 其预测集样本的平均回收率为 100.03%, 因此 NIR 光谱所建立的 PLS 定量校正模型可以较准确的预测出丹参浸出物的含量。

本次实验旨在利用 NIR 简便、快速、无污染的优点建立一种中药的在线分析方法, 可提高生产效率和降低成本, 以实现 NIR 的工厂在线应用, 加快中药现代化进程^[10,11]。

[参考文献]

[1] 蒋传中,李志萍,邓寒霜.丹参浸出物与灰分测定实验研究[J].西北药学杂志,2004,19(4):159.

[2] 曲莉,郝富东.中药材丹参的鉴别[J].中国现代药物应用.2009,3(12):196.

[3] 赵宝林,钱枫,刘学医.药用丹参资源分布与开发利用[J].现代中药研究与实践,2009,23(2):17.

[4] 曾煦欣,王春霞,王芳,等.丹参对大鼠粘连成纤维细胞增殖与胶原合成的作用研究[J].中华中医药杂志,2011,26(8):1839.

[5] 赵丽丽,王颜萍,吴严巍.布鲁克公司傅立叶变换型近红外光谱仪及其应用简介[J].现代仪器,2011,17(5):24.

[6] 中国药典.一部[S].2010:70.

[7] 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.

[8] 李岩梅,国警月,陈庆先,等.近红外漫反射光谱法非破坏分析颠茄粉末药品质量[J].生命科学仪器,2009,8(2):50.

[9] 刘君动,叶正良,李德坤,等.近红外漫反射光谱法快速测定注射用丹参多酚酸中的水分[J].中国实验方剂学杂志,2012,18(4):91.

[10] 李彦周,闵顺耕,刘霞.近红外光谱技术在中草药分析中的应用[J].光谱学与光谱分析,2008,28(7):1549.

[11] 孙颖.近红外光谱分析技术及应用进展[J].山东化工,2010,39(2):27.

[责任编辑 顾雪竹]