

156.8(C-8a), 103.9(C-4a), 122.5(C-1'), 115.6 (C-2'), 145.5(C-3'), 147.3(C-4'), 116.0(C-5'), 120.5 (C-6')。以上数据与文献[11]报道的槲皮素数据一致。

化合物 7: 无色针状晶体(CHCl_3); mp. 140.0~142.5 $^{\circ}\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 5.36 (1H, d, $J=5.1$ Hz, H-6), 3.53(1H, t, $J=4.5$ Hz, H-3), 2.31(1H, m, H-4b), 2.24(1H, m, H-4a), 2.01(1H, m, H-12b), 1.96(1H, m, H-7b), 1.83(1H, m, H-16b), 1.84(1H, m, H-1b), 1.86(1H, m, H-23b), 1.01(3H, s, H-18), 0.65(3H, s, H-19), 0.93(3H, d, $J=6.6$ Hz, H-21), 0.81(6H, d, $J=6.9$ Hz, H-26, 27), 0.85(3H, t, $J=7.3$ Hz, H-29); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ 37.3(C-1), 26.1 (C-2), 71.8(C-3), 42.3(C-4), 140.8(C-5), 121.7 (C-6), 31.9(C-7), 31.5(C-8), 50.1(C-9), 36.1(C-10), 21.1(C-11), 39.8(C-12), 42.3(C-13), 56.8(C-14), 24.3(C-15), 28.2(C-16), 56.1(C-17), 19.4(C-18), 11.9(C-19), 36.1(C-20), 18.8(C-21), 31.9(C-22), 28.2(C-23), 45.8(C-24), 31.6(C-25), 12.0(C-26), 19.8(C-27), 23.0(C-28), 12.3(C-29)。以上数据与文献[12]报道的 β -谷甾醇数据一致。

REFERENCES

- [1] DENG J G, ZENG C H. Survey of research on mangiferae leaf and mangiferin for 30 years [J]. J Guangxi Tradit Chin Med Univ(广西中医学院学报), 2003, 6(2): 44-49.
- [2] HUANG M Q, LIN Z W. Study on relieving cough, eliminating phlegm and anti-inflammatory effect of mango peel extract [J]. Chin Tradit Herb Drugs(中草药), 2007, 38 (8):

- 1233-1236.
- [3] GU C Z, CAO J X. Progress of chemistry and pharmacology of *Mangifera indica* L. [J]. Chin Tradit Pat Med(中成药), 2011, 33 (10): 1776-1781.
- [4] SCHIEBER A, BERARDINI N, CARLE R. Identification of flavonol and xanthone glycosides from Mango (*Mangifera indica* L. Cv. "Tommy Atkins") peels by high performance liquid chromatography-electrospray ionization mass spectrometry [J]. J Agric Food Chem, 2003, 51(17): 5006-5011.
- [5] NUNEZ SELLES A J, VELEZ CASTRO H T, AGUERO J, et al. Isolation and quantitative analysis of phenolic antioxidants, free sugars and polyols from mango (*Mangifera indica* L.) stem bark aqueous decoction used in Cuba as a nutritional supplement [J]. J Agric Food Chem, 2002, 50(4): 762-766.
- [6] RANCONA S, CHABOUD A, DARBOUR N, et al. A new C-glycosyl xanthone isolated from *Davallia solida* [J]. Phytochemistry, 1999, 52: 1677-1679.
- [7] YANG Z Y, GUO W, WU D Y, et al. Study on extraction, isolation and anti-tumor activity of daphnoretin from *Wikstroemia indica* [J]. Nat Prod Res De(天然产物研究与开发), 2008, 20(3): 522-526.
- [8] HE G X, FEI G, ZHOU T D, et al. Isolation and identification of the chemical constituents of myricetin from *Ampelopsis grossedetala* [J]. J Med Pharm Chin Minorities(中国民族医药杂志), 2001, 6 (1): 40-41.
- [9] GUO H Z, YUAN J R. Studies on the chemical constituents of Chinese Sealavender (*Limonium sinense*) [J]. Chin Tradit Herb Drugs (中草药), 1994, 25(8): 398-399.
- [10] VASAENGE M, LIU B L, WELCH C, et al. The flavonoid constituents (Calaguala) and their effect on the elastase release in human neutrophils [J]. Planta med, 1997, 63(6): 511-517.
- [11] DING X B, JIANG Y Q, ZHONG Y, et al. Studies on the chemical constituents of the leaves of *Crataegus pinnatifida* bge. var. major N. E. Br. [J]. China J Chin Mater Med(中国中药杂志), 1990, 15(5): 39-41.
- [12] QUAN X Y, LIU Y X, LING B B, et al. A new compound from *Gastrodia elata* Blume [J]. J. Asian Nat Prod Res, 2002, 4(1): 73-79.

收稿日期: 2012-07-21

运用近红外光谱法建立广藿香含叶量定量分析模型

蔡佳良, 黄洁燕, 李蕾蕾, 郭念欣, 姬生国* (广东药学院中药学院, 广州 510006)

摘要: 目的 建立广藿香药材中含叶量的近红外定量分析模型, 快速测定粉末药材或以粉末入药的广藿香制剂中的含叶量。方法 扫描并用 TQ 软件预处理广藿香近红外光谱图, 选择建模波段, 结合偏最小二乘法建立近红外定量分析模型。结果 建立的近红外校正模型, 其内部交叉验证相关系数达到 0.996 47, 校正均方差为 1.45, 预测均方差为 1.78, 内部交叉验证均方差为 3.258 05。结论 广藿香含叶量近红外定量模型稳定、精确, 可以用来预测未知样品的含叶量。

关键词: 近红外; 广藿香; 含叶量

中图分类号: R917.101

文献标志码: A

文章编号: 1007-7693(2013)03-0260-04

基金项目: 广东省科技计划项目(2009B030801044)

作者简介: 蔡佳良, 男, 硕士生 Tel: (020)39352327
(020)39352327 E-mail: shengguo_ji@yahoo.cn

E-mail: caijialiang@foxmail.com

*通信作者: 姬生国, 男, 博士, 教授 Tel:

Near-infrared Spectroscopy for Prediction of the Leaves Content of Pogostemonis Herba

CAI Jialiang, HUANG Jieyan, LI Leilei, GUO Nianxin, JI Shengguo* (School of Traditional Chinese Medicine, Guangdong Pharmaceutical University, Guangdong 510006, China)

ABSTRACT: OBJECTIVE To establish a method for fast determination of leaves content of Pogostemonis Herba in powder and preparation by NIR. **METHODS** The spectra of Pogostemonis Herba were scanned, and then TQ analyst software was used to processing the spectra and selected regions, at last a NIR method was built with partial least squares for the leaves content of Pogostemonis Herba. **RESULTS** The correlation coefficients, the root-mean-square error of calibration, the root-mean-square error of prediction and the root-mean-square error of cross-validation of the calibration model for leaves contents in Pogostemonis Herba were 0.996 47, 1.45, 1.78 and 3.258 05, respectively. **CONCLUSION** The NIR assay method of leaves content in Pogostemonis Herba is stable and accurate, which can be used to the determination the leaves content of Pogostemonis Herba.

KEY WORDS: near-infrared; Pogostemonis Herba; leaves content

广藿香(Pogostemonis Herba)为岭南道地药材, 十大广药之一, 以全草入药, 其主要有效成分为百秋李醇。研究表明, 广藿香叶中的百秋李醇的含量较高, 因此在中国药典 2010 年版一部中规定, 广藿香药材的含叶量不得低于 20%。因此药材含叶量直接影响到药材中百秋李醇含量, 同时影响到药材及其制剂的品质与药效。笔者通过对市场上流通的广藿香药材及含有广藿香的制剂进行大量调查取证, 发现一些药材中茎多叶少, 含叶量达不到药典的要求。为了能更好的确定粉末状药材及以粉末入药的制剂中广藿香药材的含叶量, 本实验采用近红外光谱技术^[1-4], 用样品进行试验, 建立广藿香药材含叶量的定量分析模型, 以寻求快速评价药材品质的方法。

1 材料和方法

1.1 药材来源

样品于 2009 年及 2010 年 5—11 月期间采集于广东湛江城月镇、肇庆高要市、阳江潭水镇、广州番禺区、潮州饶平县、茂名化州市等地的广藿香种植及栽培基地, 部分样品购自当地的医药公司或药店。所有样品经广东药学院中药学院姬生国教授鉴定为唇形科 Lamiaceae 刺蕊草属 Pogostemon 植物广藿香 *Pogostemon cablin*(Blanco) Benth. 的干燥地上部分。

1.2 仪器

Nicolet 6700 型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(美国 Thermo 公司)。

1.3 样品含叶量与前处理

随机采取同一栽培基地的 6 份整株植物样品,

混合阴干后人工分离茎和叶, 分别称重, 按不同比例混合并粉碎, 过 60 目筛后为不同含叶量样品, 购买的样品分别称茎和叶的重量, 混合并粉碎, 过 60 目筛后为 1 个样品。定量分析的 112 批广藿香样品的含叶量范围为 10.81%~100%。判别分析的 8 批广藿香样品中, 4 批样品含叶量为 0%, 另 4 批样品含叶量为 100%。

1.4 近红外光谱采集

样品的近红外光谱在傅立叶变换近红外光谱仪上用 OMNIC 光谱采集软件采集, 并用自带的 TQ8.0 分析软件进行分析和建模。

每批样品各取 4 g, 混合均匀后放入石英样品杯中, 轻轻振摇使其分布均匀。采用积分球漫反射测样, 分辨率 8 cm^{-1} ; 扫描 64 次; 扫描范围 $12\ 000\sim4\ 000\text{ cm}^{-1}$; 温度 $(25\pm2)^{\circ}\text{C}$; 相对湿度 40%~45%。每批样品重复装样并扫描 5 次, 求平均光谱。样品的近红外光谱叠加图见图 1。

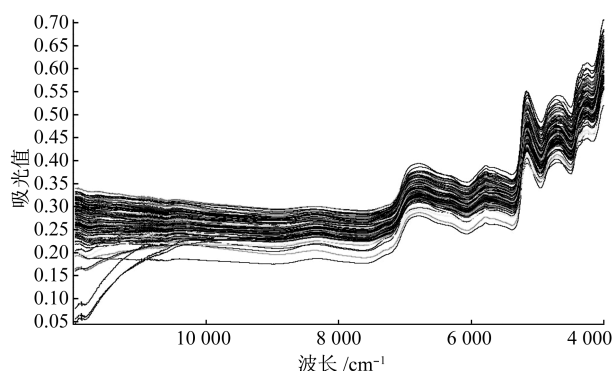


图 1 112 批广藿香样品近红外叠加图

Fig 1 Spectra of 112 batches of Pogostemonis Herba samples

2 结果与分析

2.1 广藿香茎和广藿香叶的判别分析

样品受颜色、颗粒大小以及装填厚度等影响,将引起近红外光谱的基线漂移和平移,因此有必要对原始光谱进行预处理^[5]。常用的预处理方法有标准正态变量变换(SNV)、多元散射校正(MSC)、一阶导数和二阶导数^[6]。本实验通过对比不同预处理方法及不同波段的结果,发现在 4 500~11 000 cm⁻¹ 波段下,除了二阶导数法,其他预处理方法均可以准确判别广藿香茎和广藿香叶。本实验最终选择 MSC 预处理原始光谱,在 4 500~11 000 cm⁻¹ 波段下进行判别分析,在此方法下广藿香茎和广藿香叶的距离达到最远,结果见图 2。广藿香茎和广藿香叶的近红外光谱有明显差异,这是构成两者的化学成分和含量不同所引起的,从光谱中提取两者共有的化学信息,结合化学计量学可对广藿香含量进行分析,结果见图 2~3。

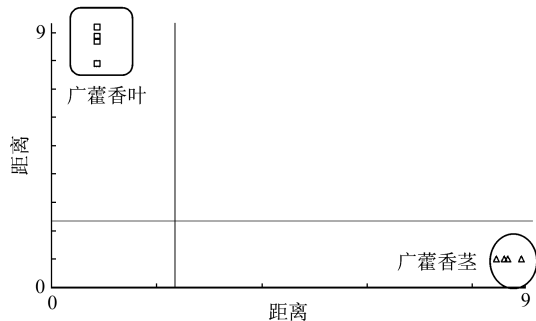


图 2 广藿香茎和广藿香叶的判别分析
Fig 2 Discriminant analysis of leaf and stem from Pogostemonis Herba.

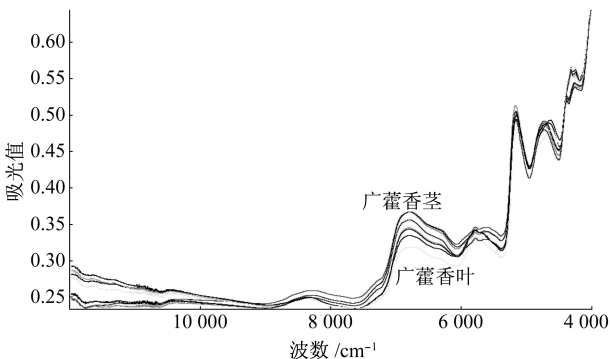


图 3 广藿香茎和广藿香叶的近红外光谱叠加图
Fig 3 Spectra of leaf and stem from Pogostemonis Herba.

2.2 广藿香含量近红外定量模型的建立

2.2.1 光谱预处理 本实验以内部交叉验证相关系数(R^2)、校正均方差(RMSEC)、预测均方差(RMSEP)为综合指标,考察了不同预处理方法和不同波段对模型建立的影响。其中 R^2 越接近 1,说明样品真实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^[7]。最终确定最佳预处理方法为多元散射校正法(MSC)+一阶导数法(First derivative),建模波段为 4 500~11 000 cm⁻¹,见表 1~2。

表 1 不同预处理方法对模型的影响

方 法	内部交叉验证 相关系数	校正 均方差	预测 均方差
无	0.974 46	3.88	5.78
多元散射校正法	0.983 71	3.10	4.68
标准归一化法	0.983 57	3.12	4.86
一阶导数法	0.994 90	1.74	2.68
多元散射校正法+一阶导数法	0.996 47	1.45	1.78
标准归一化法+一阶导数法	0.996 48	1.45	1.88

表 2 不同波段对建模的影响

波长/cm ⁻¹	内部交叉验证 相关系数	校正 均方差	预测 均方差
4 000~9 000	0.983 91	3.08	3.92
4 000~11 000	0.996 48	1.45	2.16
5 000~12 000	0.991 48	2.25	4.49
4 500~11 000	0.996 47	1.45	1.78

2.2.2 主因子数的选定 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^[8]。本实验以校正集内部交叉验证均方差(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 最小值为 3.258 05,对应的最佳主因子数为 8,结果见图 4。

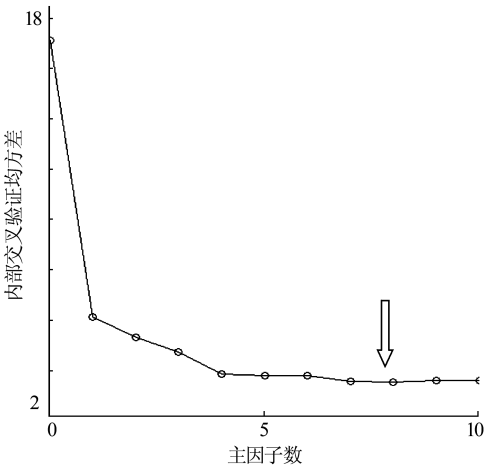


图 4 最佳主因子数
Fig 4 The best principal factors number

2.2.3 校正模型的建立与验证 本实验选用偏最小二乘法(PLS), 将所有样品按含叶量大小排序, 均匀选择 90 批样品作为校正集, 剩下的 23 批样品作为验证集, 按“2.2.1”项下最佳预处理方法和建模波段, 进行内部交叉验证并建立校正模型^[9]。本模型的 R^2 为 0.996 47, RMSEC 为 1.45, RMSEP 为 1.78, 主成分数为 8 个。以预测值与真实值的比值为预测回收率, 23 批验证集样品的平均预测回收率为 100.61%, 说明该模型能准确预测模型外样品的含叶量, 见图 5, 表 3。

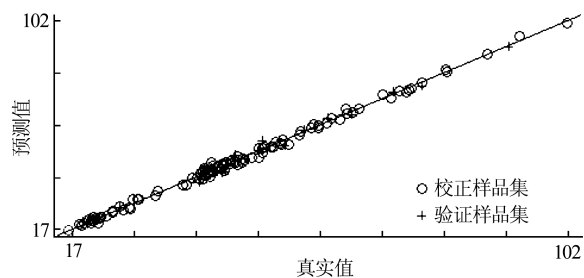


图 5 校正集真实值与预测值的相关图

Fig 5 Relationship between reference and predictive values in calibration samples

表 3 23 批验证集样品的平均回收率

Tab 3 Average Recovery of 23 validation samples

编号	真实值/%	预测值/%	偏差/%	平均预测回收率/%
1	37.74	40.22	2.47	100.61
2	26.50	27.81	1.31	
3	21.90	21.77	-0.13	
4	29.46	26.85	-2.61	
5	29.71	30.07	0.36	
6	24.44	26.97	2.53	
7	28.43	30.25	1.82	
8	23.87	22.44	-1.43	
9	46.35	46.37	0.02	
10	44.55	43.61	-0.94	
11	50.80	52.16	1.36	
12	59.79	59.58	-0.21	
13	40.53	41.07	0.54	
14	27.65	25.46	-2.19	
15	33.71	30.68	-3.03	
16	74.05	75.13	1.08	
17	46.79	49.80	3.01	
18	42.61	44.76	2.15	
19	46.62	44.30	-2.32	
20	52.42	52.99	0.57	
21	56.62	59.40	2.78	
22	61.78	61.48	-0.30	
23	65.06	66.22	1.16	

3 讨论

本实验通过比较广藿香茎和叶的近红外光谱图特征, 发现二者存在较大差异, 利用判别分析软件对两者进行的准确判别, 进一步证明了广藿香茎和叶中所含化学物质的差别, 故此该近红外光谱数据可以准确判断广藿香药材中茎和叶的不同比例。因此, 利用其近红外光谱数据建立的广藿香药材中含叶量的定量分析模型, 可准确分析粉末状药材及以粉末入药的制剂中广藿香药材的含叶量, 进而评价广藿香的品质。经 23 批验证集验证, 结果准确、可靠, 说明该定量分析模型稳定、准确, 可用于对广藿香粉末药材或以粉末入药的广藿香制剂中含叶量的测定。

REFERENCES

[1] BAI Y, GUO Y L, LEI J W, et al. Rapid determination of magnolol and honokiol in Xiangshayangwei pill by near-infrared spectroscopy [J]. Chin J Mod Appl Pharm(中国现代应用药学), 2012, 29(11): 1022-1025.

[2] WANG D, JIA Y, JI S G. Identification of Dihuang steamed for different hours with near-infrared spectrum [J]. Chin J Spec Lab(光谱实验室), 2010, 27(4): 1356-1360.

[3] WANG D, WANG L. Study on measurement of baicalin in *Scutellaria baicalensis* Georgi by near infrared spectroscopy [J]. Tradit Chin Med Res(中医研究), 2007, 20(2): 20-22.

[4] LEI J W, LIU J Y, BAI Y, et al. Determination of pinostrobin in *Lindera reflexa* Helms by near-infrared spectroscopy technique [J]. Chin J Mod Appl Pharm(中国现代应用药学), 2011, 28(11): 1000-1003.

[5] LU W Z. Modern Near Infrared Spectroscopy Analytical Technology(现代近红外光谱分析技术) [M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2007: 35.

[6] CHU X L, YUAN H F, LU W Z. Progress and application of spectral data pretreatment and wavelength selection methods in NIR analytical technique [J]. Prog Chem(化学进展), 2004, 16(4): 528-532.

[7] BAI Y, LI W X, WANG X, et al. Determination of catalpol content in Radix Rehmanniae from genuine producing area by near infrared spectroscopy [J]. Chin J Exp Tradit Med Form(中国实验方剂学杂志), 2010, 16(13): 45-47.

[8] YAN Y L. Fundamentals and Applications of Near Infrared Spectroscopy(近红外光谱分析基础与应用) [M]. Beijing: China Light Industry Press, 2005: 175.

[9] BAI Y. The Application of Modern Near Infrared Spectroscopy in the Pharmaceutical and Food Quality Evaluation System(现代近红外光谱分析技术在药品及食品品质评价系统中的应用) [M]. Beijing: Higher Education Press, 2009: 138.

收稿日期: 2012-04-17