DOI:10.13193/j.issn.1673-7717.2025.01.025

傅里叶变换红外光谱技术对北柴胡中有效成分定量模型建立及含量测定

顾旭鹏[1,2],张迪[1,2],张韶珂[1,2],练忠希[1,2],程爱国[3],何晓栋[3],杨林林[1,2],董诚明[1,2,4]
(1.河南中医药大学药学院,河南 郑州 450046;2.河南省道地药材生态种植工程技术研究中心,河南 郑州 450046;
3.河南顺势药业有限公司,河南 洛阳 471400;4.呼吸疾病诊疗与新药研发河南省协同创新中心,河南 郑州 450046)

摘要:目的 基于傅里叶变换红外光谱技术,建立北柴胡有效成分快检定量模型,实现对未知北柴胡有效成分的含量预测,为实现中药材有效成分的快速、无损检测提供方法依据。方法 使用傅里叶变换红外光谱技术采集不同采收期的54份北柴胡样品红外光谱图,使用高效液相色谱技术测定54份北柴胡中柴胡皂苷A(Ss-a)、柴胡皂苷D(Ss-d)、柴胡皂苷C(Ss-c)、柴胡皂苷F(Ss-f)的含量,并以Ss-a、Ss-d、Ss-c、Ss-f计柴胡总皂苷(Ss-s)的含量,运用TQ分析软件,通过化学计量学方法偏最小二乘法(PLS)、逐步多元线性回归(SMLR)、多元散射校正(MSC)、标准正态变换(SNT)、一阶导数(1stDer)、二阶导数(2ndDer)及SG卷曲平滑(SG)和诺里斯导数滤波(ND)进行光谱处理并建立模型。结果 SMLR+SNT+2ndDer+SG对Ss-c、Ss-f含量测定效果最好,相关系数分别为0.836 5、0.832 5,平均绝对偏差分别为-0.01%、-0.01%;SMLR+MSC+2ndDer+SG对Ss-a、Ss-d、Ss-s含量测定效果最好,相关系数分别为0.820 6、0.835 6、0.840 5,平均绝对偏差分别为-0.08%、-0.19%、-0.20%。结论 以傅里叶变换红外光谱技术与高效液相色谱技术相结合,可以实现北柴胡有效成分快速含量测定,该研究为中药材含量检测提供了新方法,在一定程度上能够推动中药材质量稳定、可控。

关键词:北柴胡;定量模型;傅里叶变换红外光谱技术;含量测定;化学计量学方法
中图分类号:R284.1 **文献标志码**:A **文章编号**:1673-7717(2025)01-0142-07

Quantitative Modeling and Content Determination of Active Ingredients in Beichaihu (*Bupleurum chinense* DC.) by Fourier Transform Infrared Spectroscopy

GU Xupeng[1,2],ZHANG Di[1,2],ZHANG Shaoke[1,2],LIAN Zhongxi[1,2],CHENG Aiguo[3],
HE Xiaodong[3],YANG Linlin[1,2],DONG Chengming[1,2,4]
(1.College of Pharmacy,Henan University of Chinese Medicine,Zhengzhou 450046,Henan,China;
2.Henan Provincial Ecological Planting Engineering Technology Research Center of Authentic Medicinal Materials,Zhengzhou 450046,Henan,China;
3.Taloph Pharmaceutical Co.,Ltd,Luoyang 471400,Henan,China;
4.Henan Collaborative Innovation Center for Respiratory Disease Diagnosis and Treatment & Chinese Medicine Development,Zhengzhou 450046,Henan,China)

Abstract:*Objective* Based on Fourier transform infrared(FTIR) spectroscopy,to establish a quantitative model for the rapid detection of the active ingredients of Beichaihu(*Bupleurum chinense* DC.),achieve the prediction of the contents of unknown active ingredients of Beichaihu(*Bupleurum chinense* DC.) and provide a methodological basis for the rapid and nondestructive detection of the active ingredients of Chinese herbal medicines. *Methods* FTIR spectroscopy was used to collect the infrared spectra of 54 samples of Beichaihu(*Bupleurum chinense* DC.) from different harvesting periods,and high performance liquid chromatography(HPLC) was used to determine the contents of saikosaponins A(Ss-a),saikosaponins D(Ss-d),saikosaponins C(Ss-c) and saikosaponins F(Ss-f) in 54 samples of Beichaihu(*Bupleurum chinense* DC.),and the contents of these saponins were counted as Ss-a,Ss-d,Ss-c and Ss-f. The content of total saikosaponins(Ss-s) of Beichaihu(*Bupleurum chinense* DC.) was analyzed using TQ analysis software,and the spectra were processed by chemometric methods partial least squares(PLS),stepwise multiple linear regression(SMLR),multiple scattering correction(MSC),standard normal transformations(SNT),first-order derivatives(1stDer),second-order derivatives(2ndDer) and SG convolutional smoothing and Norris derivative filtering(ND) and modeling. *Results* SMLR+SNT+2ndDer+SG was the best for the content determination of Ss-c and Ss-f,with the

基金项目:国家自然科学基金项目(82104329);河南省重点研发专项(231111312700)
作者简介:顾旭鹏(1998-),男,河南襄县人,博士在读,研究方向:中药资源与鉴定。
通讯作者:杨林林(1992-),男,河南杞县人,讲师,硕士研究生导师,博士,研究方向:药用植物栽培生理与生态学。E-mail:yangll-hatcm@hactcm.edu.cn。
董诚明(1963-),男,内蒙古四子王旗人,教授,博士研究生导师,学士,研究方向:药用植物学、中药资源学。E-mail:dcm371@sohu.com。

correlation coefficients of 0.836 5 and 0.832 5, and the mean absolute deviations of −0.01% and −0.01%, respectively and SMLR + MSC + 2ndDer + SG was the best for the content determination of Ss − a, Ss − d and Ss − s, with the correlation coefficients of 0.820 6, 0.835 6 and 0.840 5, respectively, and the average absolute deviations were −0.08%, −0.19% and −0.20%, respectively. *Conclusion* The combination of FTIR spectroscopy and HPLC can achieve the rapid determination of the active ingredients of Beichaihu (*Bupleurum chinense* DC.). This study provides a new method for the content detection of Chinese herbal medicines, which can promote the quality of Chinese herbal medicines to be stable and controllable to a certain extent.

Keywords: Beichaihu (*Bupleurum chinense* DC.); quantitative model; Fourier transform infrared spectroscopy; content prediction; chemometric methods

北柴胡 *Bupleurum chinense* DC. 为伞形科柴胡属多年生草本植物，北柴胡的药用历史悠久，具有疏散退热、疏肝解郁、升举阳气等功效[1]。2020 版《中华人民共和国药典》收录柴胡品种只有北柴胡和南柴胡，就目前的柴胡市场而言，南柴胡产量低，北柴胡种植面积小，仅有陕西、山西、河南、河北等少数地区有一定的种植，再加上野生资源枯竭，使得柴胡产量很难满足市场需求[2]。目前，虽然人工种植很大程度缓解了北柴胡的供给需求，但其品质受产地、种质、技术等影响较大，因此不乏出现品质波动大、掺杂伪混品等现象[3]。现行 2020 版《中华人民共和国药典》以中药材中某种或几种化学成分作为中药材质量的评价标准，因此，寻找一种高效、便捷、精准的含量检测方法一定程度能够推动中药材质量稳定、可控。

“安全、稳定、有效、可控”是中药材产业高质量发展恒久不变的主题，中药材作为中医诊疗、保健的基础，其质量即是中医的生命线[4]。近些年，因为产地环境、种质资源、炮制技术、资源保护等原因，导致中药材出现质量波动大、不稳定的现象[5]，寻找一种简单、快速、精准的检测技术是目前中药材质量控制领域亟待解决的问题之一。中药质量是中药疗效的根本，中药材中有效成分的含量是当下现行的质量评判标准，目前常用的中药材有效成分检测方法有液相色谱法、气相色谱法、紫外分光光度法等，这些方法虽然极大地保证了中药质量的可靠性，但仍然存在一定的局限，如复杂的前处理、样品无法无损回收、不适合大批量样品检测、需要专业的人员及设备等，因此高效、精准、便捷的新型检测技术愈发受到重视。傅里叶变换红外光谱技术具有分析对象广、分析速度快、环境友好、检测成本低的优势[6]，再加上操作简便、无需前处理、不破坏样品、不限制样品大小及性状等优点，近些年逐步应用于真伪鉴别[7-8]、产地溯源[9]、含量测定[10-12]等方面。因此，以傅里叶变换红外光谱技术实现北柴胡有效成分的含量测定不失为一种好的选择。

故而本研究通过傅里叶变换红外光谱技术采集北柴胡红外光谱，分析北柴胡红外光谱峰型、峰位、吸收强度等差异，通过高效液相色谱技术（HPLC）测定北柴胡中柴胡皂苷 A（Ss − a）、柴胡皂苷 D（Ss − d）、柴胡皂苷 C（Ss − c）、柴胡皂苷 F（Ss − f）、柴胡总皂苷（Ss − s）的含量，运用化学计量学方法，建立北柴胡有效成分的定量分析模型，以期实现北柴胡有效成分的快速含量测定，为中药材有效成分检测提供新的方法参考。

1 实验部分

1.1 实验设计及样品采集

选取田中长势相对一致的北柴胡，设置 9 个小区，每个小区 20 m^2，于 2022 年 8 月 12 日对各个小区撒施不同配方的根际肥，撒施后 48 h 有降雨。2022 年 9 月 2 日第 1 次采样，之后每隔半个月采样 1 次，连续采样 6 次，样品采回后，清洗样品，之后切段、烘干、称重、打粉，用于后续实验。

1.2 实验仪器及分析软件

Waters2695 高效液相色谱仪（美国 Waters 公司），Agilent C_{18} 色谱柱（5 μm，4.6 mm × 250 mm）（美国 Waters 公司），MS105DU 型万分之一天平（瑞士梅特勒 − 托利多集团），BS − 224S 电子天平，MS105DU 型半微量天平，KQ − 500DV 超声波清洗机（昆山市超声波清洗器），INVENIO—HYPERION 傅里叶变换红外仪（布鲁克北京科技有限公司），药匙，毛刷。

Opus 8.2.28 软件，TQ analyst 9 软件，中药色谱指纹图谱相似度评价系统（2012.130723 版），GraphPad Prism 2017 作图。

1.3 实验材料

柴胡皂苷 A（批号：B20146）、柴胡皂苷 D（批号：B20150）、柴胡皂苷 C（批号：B20149）、柴胡皂苷 F（批号：B20151），源叶生物科技有限公司；所用对照品纯度均≥98%。

北柴胡药材来自于河南顺势药业北柴胡规范化种植基地，河南省洛阳市嵩县何村乡黄村，经河南中医药大学生药学科董诚明教授鉴定为伞形科植物北柴胡 *Bupleurum chinense* DC.。

1.4 北柴胡 5 种柴胡皂苷的测定

1.4.1 高效液相色谱方法

以 Symmetry C_{18}（4.6 mm × 250 mm，5 μm）色谱柱；以乙腈（A）− 水（B）为流动相；检测波长 200 nm；柱温 21 ℃；进样体积 20 μL；梯度洗脱条件：0 ~ 5 min，30% A；5 ~ 10 min，30% →35% A；10 ~ 20 min，35% →50% A；20 ~ 25 min，50% →52% A；25 ~ 40 min，52% →30% A。

1.4.2 对照品的制备

分别精密称定柴胡皂苷 C、柴胡皂苷 F、柴胡皂苷 A、柴胡皂苷 D 于 10 mL 容量瓶，以甲醇溶解，配置成浓度分别为 3.98、4.01、4.00、4.00 mg/mL 的混合溶液，即得。

1.4.3 供试品的制备

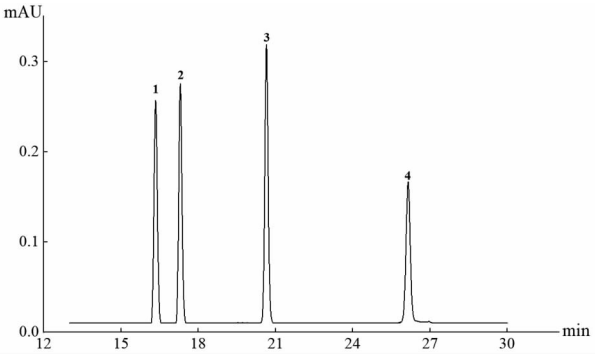
精密称取北柴胡粉末 0.4 g 置锥形瓶中，加入 10% 氨水 − 甲醇 10 mL，称定，记录重量，超声提取 40 min（功率 250 W，频率 35 kHz），过滤，重复提取 3 次，合并滤液，50 ℃水浴蒸干，甲醇溶解，定容至 10 mL，即得。

取处理组 1 ~ 10 共 6 批北柴胡样品（按“1.4.3”项下制备供试品溶液）以及混合对照品溶液，在色谱条件下，进样 20 μL 进行测定。得到北柴胡与对照品对照图谱。见图 1、插页 XXⅣ图 2。

1.5 北柴胡红外光谱的采集

将 54 份北柴胡样品，经烘干处理后，粉碎，过 4 号筛。然后使用傅里叶变换光谱仪对北柴胡采集红外光谱图，采集光谱的参数为：扫描范围 8000 ~ 0 cm^{-1}，谱图保存范围为 4000 ~ 400 cm^{-1}，分辨率为 4 cm^{-1}，扫描速度为 7.5 kHz。

以溴化钾（KBr）压片法取样品与溴化钾粉末 1∶80，在红外灯照射下，在玛瑙研钵中混合研磨，在 8 MPa 的压力下压片 5 s，得到北柴胡溴化钾薄片。经傅里叶变换红外光谱仪扫描，得到相应的红外光谱图，每个样品 5 次重复，取平均光谱进行分析。随机取其中 16 份北柴胡样品作为验证集（1 − 1、1 − 2、1 − 6、1 − 9、2 − 4、2 − 6、3 − 1、3 − 5、3 − 6、4 − 6、5 − 2、5 − 4、5 −



注:1. 柴胡皂苷 C,2. 柴胡皂苷 F,3. 柴胡皂苷 A,4. 柴胡皂苷 D。

图 1 北柴胡对照品 HPLC 图谱

6、6-1、6-7、6-9,其中编号 1-1 表示第 1 次采样的处理组 1,以此类推),剩余 39 份样品作为标准集。54 份北柴胡原始图谱见插页ⅩⅩⅣ图 3。

1.6 定量模型的建立

1.6.1 模型设置 设置有效成分含量测定及目标组分上下限,上限最高为 105%,下限最低为 95%。结果见表 1。

1.6.2 光谱预处理 本研究采用偏最小二乘法(PLS)、逐步多元线性回归(SMLR)作为定量校正算法,以多元散射校正(MSC)、标准正态变量(SNT)、一阶导数(1stDer)、二阶导数(2ndDer)及 SG 卷曲平滑(SG)和诺里斯导数滤波(ND)、No Smoothing 处理等方法。以相关系数(R^2)、校正均方差(RMSEC)、测定均方差(RMSEP)作为评价标准,较对不同预处理方法的定量模型建立的影响,R^2 值越大,说明北柴胡有效成分化学含量与红外测定含量的相关性越好,RMSEC、RMSEC 越小,说明所建模型的可靠性越好[13]。

表 1 北柴胡样品目标组分上下限范围

组分	上限/(%)	下限/(%)
Ss-c	0.11	0.27
Ss-f	0.17	0.46
Ss-a	0.50	1.22
Ss-d	0.66	1.68
Ss-s	1.47	3.57

1.6.3 光谱范围选择 北柴胡各种成分只出现在一定的红外光谱范围,因此图谱中每一段图谱信息都代表着不同的化学成分。如果仅对样品的某个波段分析,会有信息缺漏的可能,因此为了能够得到更准确的相关波谱信息,光谱参数的选择根据软件推选出的光谱范围,滤过噪音影响较大的光谱波段,最终所选取的波段是 3 996.748~399.193 cm^{-1}。

2 实验结果

2.1 HPLC 含量测定结果

由表 2 可知,不同批次、不同处理的北柴胡中含量差异明显,2022 年 9 月 2 日第 1 批柴胡到 2022 年 11 月 15 日第 6 批北柴胡样品,6 批次北柴胡中各种柴胡含量整体表现出先升高后下降,之后又逐渐升高的趋势,即“N”字形趋势,在产地调研发现,从 9 月 2 日—9 月 15 日北柴胡生长旺盛,为北柴胡盛花时期,北柴胡储备营养以度过之后的生殖生长时期,各皂苷成分含量不断升高,至 9 月 30 日北柴胡果熟期,北柴胡侧重于生

表 2 不同批次北柴胡样品中柴胡皂苷含量 单位:%

样品编号	Ss-c	Ss-f	Ss-a	Ss-d	Ss-s	样品编号	Ss-c	Ss-f	Ss-a	Ss-d	Ss-s
1-1	0.19	0.30	0.95	1.26	2.70	4-1	0.13	0.21	0.60	0.86	1.80
1-2	0.14	0.26	0.72	0.96	2.08	4-2	0.12	0.17	0.50	0.69	1.48
1-3	0.17	0.26	0.94	1.19	2.56	4-3	0.14	0.20	0.58	0.77	1.69
1-4	0.15	0.27	0.89	1.22	2.53	4-4	0.16	0.24	0.64	0.95	1.99
1-5	0.18	0.32	0.77	1.01	2.29	4-5	0.17	0.29	0.80	1.20	2.46
1-6	0.17	0.26	0.86	1.09	2.37	4-6	0.08	0.16	0.47	0.71	1.41
1-7	0.19	0.37	0.94	1.25	2.75	4-7	0.16	0.22	0.55	0.88	1.82
1-8	0.20	0.35	0.93	1.22	2.71	4-8	0.14	0.27	0.66	0.97	2.03
1-9	0.11	0.21	0.54	0.65	1.50	4-9	0.12	0.23	0.60	0.98	1.93
2-1	0.13	0.23	0.79	1.02	2.18	5-1	0.18	0.31	0.78	1.12	2.40
2-2	0.19	0.32	0.98	1.45	2.94	5-2	0.21	0.27	0.61	0.77	1.86
2-3	0.19	0.24	0.94	1.20	2.57	5-3	0.18	0.32	0.67	0.88	2.04
2-4	0.20	0.37	1.20	1.75	3.52	5-4	0.31	0.43	0.79	1.04	2.57
2-5	0.23	0.41	1.12	1.44	3.20	5-5	0.18	0.28	0.64	0.81	1.91
2-6	0.27	0.42	1.15	1.58	3.42	5-6	0.14	0.24	0.58	0.77	1.74
2-7	0.27	0.46	1.17	1.68	3.57	5-7	0.15	0.22	0.53	0.68	1.59
2-8	0.23	0.39	1.11	1.50	3.23	5-8	0.17	0.29	0.62	0.80	1.89
2-9	0.25	0.45	1.10	1.60	3.40	5-9	0.13	0.26	0.59	0.79	1.76
3-1	0.14	0.30	0.99	1.31	2.73	6-1	0.14	0.31	1.11	1.46	3.03
3-2	0.11	0.22	0.53	0.70	1.55	6-2	0.14	0.31	1.07	1.31	2.82
3-3	0.12	0.19	0.50	0.66	1.47	6-3	0.16	0.32	1.11	1.47	3.06
3-4	0.12	0.21	0.53	0.72	1.58	6-4	0.14	0.27	0.96	1.29	2.67
3-5	0.15	0.28	0.78	1.29	2.50	6-5	0.15	0.29	0.96	1.27	2.66
3-6	0.20	0.35	0.93	1.26	2.73	6-6	0.14	0.28	0.91	1.21	2.55
3-7	0.13	0.23	0.59	0.76	1.70	6-7	0.20	0.37	1.33	1.79	2.58
3-8	0.13	0.26	0.77	1.24	2.40	6-8	0.19	0.35	1.22	1.65	3.41
3-9	0.13	0.23	0.57	0.80	1.73	6-9	0.13	0.29	1.10	1.41	2.92

表 3 北柴胡样品光谱预处理结果

模型	Ss-c			Ss-f			Ss-a			Ss-d			Ss-s		
	R^2	RMSEC	RMSEP	R^2	RMSEC	RMSEP	R^2	RMSEC	RMSEP	R^2	RMSEC	RMSEP	R^2	RMSEC	RMSEP
PLS + MSC + 1stDer + ND	0.449 8	0.037 5	0.057 7	0.555 3	0.068 5	0.072 9	0.413 7	0.218 0	0.264 0	0.402 6	0.294 0	0.365 0	0.434 8	0.593 0	0.710 0
PLS + MSC + 1stDer + NS	0.592 0	0.030 5	0.063 1	0.564 2	0.056 6	0.087 5	0.705 1	0.154 0	0.279 0	0.678 2	0.217 0	0.411 0	0.716 3	0.415 0	0.800 0
PLS + MSC + 1stDer + SG	0.659 9	0.037 3	0.057 8	0.681 2	0.051 6	0.096 3	0.596 9	0.175 0	0.284 0	0.528 9	0.292 0	0.365 0	0.580 4	0.490 0	0.831 0
PLS + MSC + 2ndDer + ND	0.671 6	0.037 5	0.057 8	0.647 5	0.068 5	0.072 9	0.588 3	0.218 0	0.264 0	0.551 1	0.294 0	0.365 0	0.608 9	0.594 0	0.710 0
PLS + MSC + 2ndDer + NS	0.316 0	0.037 5	0.057 8	0.472 7	0.068 5	0.072 9	0.619 8	0.218 0	0.264 0	0.661 5	0.294 0	0.365 0	0.636 1	0.594 0	0.710 0
PLS + MSC + 2ndDer + SG	0.093 9	0.037 5	0.057 8	0.118 0	0.068 5	0.072 9	0.266 0	0.218 0	0.264 0	0.280 3	0.294 0	0.365 0	0.319 2	0.594 0	0.710 0
PLS + SNT + 1stDer + ND	0.405 2	0.037 6	0.057 3	0.532 3	0.068 5	0.072 9	0.355 7	0.218 0	0.264 0	0.357 2	0.294 0	0.365 0	0.401 4	0.594 0	0.710 0
PLS + SNT + 1stDer + NS	0.316 1	0.037 5	0.057 8	0.284 3	0.068 5	0.072 9	0.220 9	0.218 0	0.264 0	0.205 3	0.294 0	0.365 0	0.243 5	0.594 0	0.710 0
PLS + SNT + 1stDer + SG	0.265 8	0.037 5	0.057 8	0.147 4	0.068 5	0.072 9	0.029 6	0.218 0	0.264 0	0.057 8	0.294 0	0.365 0	0.081 7	0.594 0	0.710 0
PLS + SNT + 2ndDer + ND	0.562 7	0.037 5	0.057 9	0.509 7	0.068 5	0.073 4	0.408 5	0.218 0	0.264 0	0.321 5	0.294 0	0.365 0	0.416 3	0.594 0	0.712 0
PLS + SNT + 2ndDer + NS	0.330 1	0.037 5	0.057 8	0.321 0	0.068 5	0.072 9	0.576 3	0.218 0	0.264 0	0.594 6	0.294 0	0.365 0	0.568 3	0.594 0	0.710 0
PLS + SNT + 2ndDer + SG	0.452 9	0.037 5	0.057 8	0.568 6	0.068 5	0.072 9	0.584 3	0.218 0	0.264 0	0.580 7	0.294 0	0.365 0	0.622 5	0.594 0	0.710 0
SMLR + MSC + 1stDer + ND	0.751 5	0.024 7	0.062 4	0.752 8	0.045 1	0.103 0	0.769 8	0.139 0	0.301 0	0.751 1	0.194 0	0.427 0	0.779 7	0.372 0	0.840 0
SMLR + MSC + 1stDer + NS	0.830 7	0.020 9	0.066 1	0.810 4	0.040 1	0.095 1	0.754 6	0.143 0	0.278 0	0.769 6	0.188 0	0.433 0	0.766 0	0.382 0	0.740 0
SMLR + MSC + 1stDer + SG	0.833 1	0.020 7	0.066 2	0.812 6	0.039 9	0.095 2	0.757 3	0.142 0	0.278 0	0.769 8	0.188 0	0.433 0	0.766 5	0.381 0	0.740 0
SMLR + MSC + 2ndDer + ND	0.822 8	0.021 3	0.063 1	0.791 2	0.041 9	0.091 0	0.812 5	0.127 0	0.294 0	0.793 8	0.179 0	0.411 0	0.816 2	0.343 0	0.832 0
SMLR + MSC + 2ndDer + NS	0.834 7	0.020 7	0.063 2	0.820 0	0.039 2	0.089 4	0.813 0	0.127 0	0.306 0	0.832 3	0.163 0	0.414 0	0.837 4	0.324 0	0.829 0
SMLR + MSC + 2ndDer + SG	0.835 3	0.020 6	0.067 1	0.832 2	0.038 0	0.094 1	0.820 6	0.124 0	0.285 0	0.835 6	0.162 0	0.413 0	0.840 5	0.322 0	0.824 0
SMLR + SNT + 1stDer + ND	0.756 0	0.024 6	0.062 8	0.754 6	0.045 0	0.096 6	0.769 0	0.139 0	0.300 0	0.750 8	0.194 0	0.426 0	0.779 6	0.372 0	0.838 0
SMLR + SNT + 1stDer + NS	0.829 6	0.021 0	0.066 5	0.809 2	0.040 3	0.090 8	0.754 6	0.143 0	0.278 0	0.771 5	0.187 0	0.437 0	0.765 4	0.382 0	0.742 0
SMLR + SNT + 1stDer + SG	0.831 6	0.020 8	0.066 4	0.808 8	0.040 3	0.092 9	0.757 3	0.142 0	0.278 0	0.772 3	0.187 0	0.437 0	0.766 0	0.382 0	0.743 0
SMLR + SNT + 2ndDer + ND	0.823 9	0.021 5	0.062 2	0.792 2	0.041 9	0.084 4	0.808 0	0.128 0	0.293 0	0.785 2	0.183 0	0.413 0	0.810 1	0.348 0	0.822 0
SMLR + SNT + 2ndDer + NS	0.830 6	0.020 9	0.070 7	0.816 9	0.039 6	0.094 6	0.800 4	0.131 0	0.288 0	0.830 0	0.164 0	0.416 0	0.834 6	0.328 0	0.831 0
SMLR + SNT + 2ndDer + SG	0.836 5	0.020 6	0.066 8	0.832 5	0.038 0	0.093 6	0.807 1	0.129 0	0.285 0	0.835 3	0.162 0	0.410 0	0.840 0	0.322 0	0.818 0

表 4 北柴胡验证集样品验证结果 单位:%

模型	Ss-c			Ss-f			Ss-a			Ss-d			Ss-s		
	参考值	测定值	绝对偏差	参考值	测定值	绝对偏差	参考值	测定值	绝对偏差	参考值	测定值	绝对偏差	参考值	测定值	绝对偏差
1-1	0.19	0.19	0.00	0.30	0.34	0.04	0.95	1.02	0.07	1.26	1.23	-0.03	2.70	2.65	-0.05
1-2	0.14	0.18	0.04	0.26	0.32	0.06	0.72	0.99	0.27	0.96	1.34	0.38	2.08	2.84	0.76
1-6	0.17	0.21	0.04	0.26	0.38	0.12	0.86	0.97	0.11	1.09	1.16	0.07	2.37	2.53	0.16
1-9	0.11	0.21	0.10	0.21	0.38	0.17	0.54	1.15	0.61	0.65	0.50	-0.15	1.50	3.19	1.69
2-4	0.20	0.18	-0.02	0.37	0.31	-0.06	1.20	0.84	-0.36	1.75	1.06	-0.69	3.52	2.27	-1.25
2-6	0.27	0.18	-0.09	0.42	0.32	-0.10	1.15	0.97	-0.18	1.58	1.14	-0.44	3.42	2.46	-0.96
3-1	0.14	0.15	0.01	0.30	0.25	-0.05	0.99	0.69	-0.30	1.31	1.11	-0.20	2.73	2.36	-0.37
3-5	0.15	0.14	-0.01	0.28	0.24	-0.04	0.78	0.51	-0.27	1.29	0.90	-0.39	2.50	1.94	-0.56
3-6	0.20	0.14	-0.06	0.35	0.24	-0.11	0.93	0.60	-0.33	1.26	0.96	-0.30	2.73	2.04	-0.69
4-6	0.08	0.12	0.04	0.16	0.22	0.06	0.47	0.33	-0.14	0.71	0.85	0.14	1.41	1.78	0.37
5-2	0.21	0.15	-0.06	0.27	0.25	-0.02	0.61	0.79	0.18	0.77	0.95	0.18	1.86	2.06	0.20
5-4	0.31	0.13	-0.18	0.43	0.23	-0.20	0.79	0.53	-0.26	1.04	0.68	-0.36	2.57	1.50	-1.07
5-6	0.14	0.15	0.01	0.24	0.26	0.02	0.58	0.63	0.05	0.77	0.69	-0.08	1.74	1.55	-0.19
6-1	0.14	0.12	-0.02	0.31	0.20	-0.11	1.11	0.73	-0.38	1.46	0.87	-0.59	3.03	1.86	-1.17
6-7	0.20	0.19	-0.01	0.37	0.33	-0.04	1.33	0.96	-0.37	1.79	1.20	-0.59	2.58	2.58	0.00
6-9	0.13	0.21	0.08	0.29	0.38	0.09	1.10	1.06	-0.04	1.41	1.36	-0.05	2.92	2.92	0.00
平均值	0.17	0.17	-0.01	0.30	0.29	-0.01	0.88	0.80	-0.08	1.19	1.00	-0.19	2.48	2.28	-0.20

殖生长,各皂苷成分含量开始下降,进入 10 月份,产地农户普遍进行割茎,随后其含量又有所回升,11 月中旬北柴胡地上部分已经枯萎,植物停滞生长,皂苷类成分趋于稳定。

2.2 模型建立结果

运用 PLS、SMLR、SNT、MSC 的方法,然后用 1stDer、2ndDer 及 SG、No Smoothing 处理建立北柴胡的定量模型。Ss-c、Ss-f、Ss-a、Ss-d、Ss-s 含量测定值与参考值的线性关系如插页 XXV 图 4。由表 3 分析得到,Ss-c 的建模方法为 SMLR + SNT + 2ndDer + SG,相关系数为0.836 5,RMSEC 值为 0.020 6,RMSEP 值为 0.066 8;Ss-f 的建模方法为 SMLR + SNT +

2ndDer + SG，相关系数为 0.832 5，RMSEC 值为 0.038 0，RMSEP 值为 0.093 6；Ss - a 的建模方法为 SMLR + MSC + 2ndDer + SG，相关系数为 0.820 6，RMSEC 值为 0.124 0，RMSEP 值为 0.285 0；Ss - d 的建模方法为 SMLR + MSC + 2ndDer + SG，相关系数为 0.835 6，RMSEC 值为 0.162 0，RMSEP 值为 0.413 0；Ss - s 的建模方法为 SMLR + MSC + 2ndDer + SG，相关系数为 0.840 5，RMSEC 值为 0.322 0，RMSEP 值为 0.824 0。

2.3 定量模型的验证

将随机抽取的验证集 16 份北柴胡样品用于验证所建定量模型的准确性。将红外光谱输入到所建立的模型中，测定北柴胡样品中有效成分的含量，以绝对偏差作为性能指标。测定结果见表 4。建立的北柴胡定量模型对 Ss - c 的平均绝对偏差为 -0.01%，对 Ss - f 的平均绝对偏差为 -0.01%，对 Ss - a 的平均绝对偏差为 -0.08%，对 Ss - d 的平均绝对偏差为 -0.19%，对 Ss - s 的平均绝对偏差为 -0.20%。这表明建立得 Ss - c、Ss - f、Ss - a、Ss - d、Ss - s 具有良好地测定能力。

3 结论

采用 SMLR 法建立不同采收期北柴胡中 Ss - a、Ss - d、Ss - c、Ss - f、Ss - s 定量模型，相关系数都在 0.83 以上，说明模型性能良好，并对未参与建模的 16 份样品进行验证，Ss - a、Ss - d、Ss - c、Ss - f、Ss - s 的绝对偏差分别为 -0.01%、-0.01%、-0.08%、-0.19%、-0.20%，表明傅里叶变换红外光谱技术与高效液相色谱技术相结合能够实现中药材有效成分的含量测定。红外光谱技术作为新兴技术，在定量分析中，会受到样品均匀性、环境温度与湿度以及光谱信号的识别等诸多因素的影响，会导致采集的红外谱图有一定的误差，影响后期建模的效果，因此以红外光谱技术实现中药材有效成分的含量测定要多次重复采集红外谱图以尽可能减小偶然误差带来的影响[14]。

HPLC 作为目前北柴胡质量管控的药典检测方法，样品前处理复杂、耗时长，相较于传统 HPLC，本研究建立的不同采收期北柴胡有效成分定量模型能够快速、高效、精准地预测北柴胡中 Ss - a、Ss - d、Ss - c、Ss - f、Ss - s 的含量，节省了大量的时间、精力，因此傅里叶变换红外光谱技术在一定程度上可以替代高效液相色谱技术的分析工作。近些年，基于红外光谱技术陆续实现了地黄[15]、白芷[16]、陈皮[17]、延胡索[18]、防风[19]、干姜[20]、桔梗[21]等大宗药材的含量测定，另外名贵药材中，杨南林等[22]建立了冬虫夏草中甘露醇的含量测定模型，刘杰等[23]建立了血竭中龙血素 A、龙血素 B 的含量测定模型，胡馨等[24]建立了西红花中西红花总苷、西红花苷 - Ⅱ的含量检测模型，表明红外光谱技术参与中药质量控制切实可行，并且呈现出应用趋势日益增加的表现。

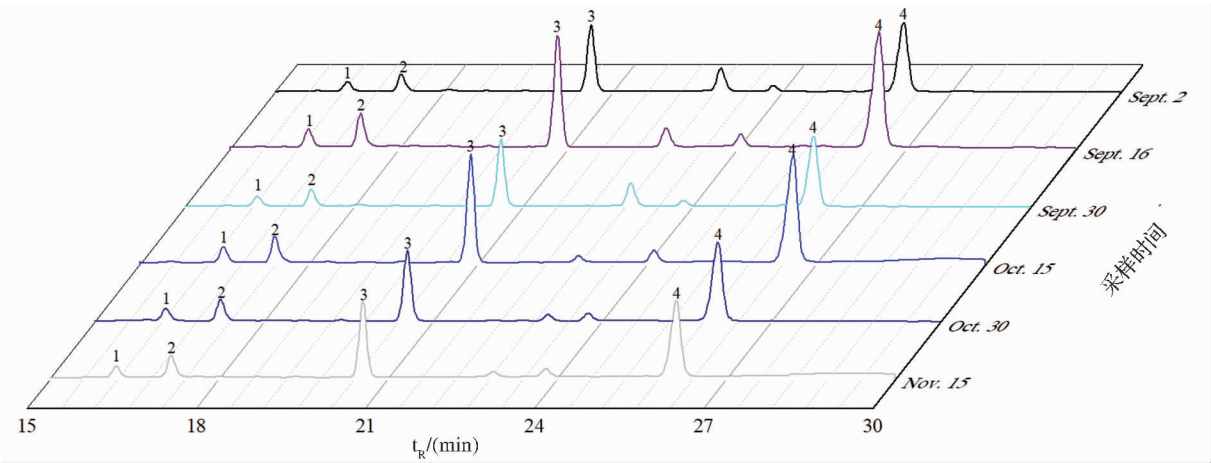
从红外光谱技术的发展来看，目前处于萌芽阶段，仍然需要开展大量的研究，特别是在模型的稳定性与可靠性、光谱仪的便捷性、检测技术的网络化、通用模型的网络化方面需着重研究[10]；再者，提高仪器灵敏度与重现性、增强模型的稳定性和准确性、拓展和完善模型的适用性问题，也是未来研究的重点[25]。但随着研究的不断深入，红外光谱的应用会从目前定性、定量的简单研究逐步转向中药材多种药效成分的中药材质量的综合评价。

参考文献

[1] 刘照东，杨林林，张阳，等. 不同产地北柴胡中柴胡皂苷含量与土壤因子的关系[J]. 中草药，2020，51(20)：5328 - 5336.
[2] 夏召弟，刘霞. 北柴胡化学成分及质量控制方法研究进展[J]. 中国现代中药，2021，23(5)：940 - 949.
[3] 赖晶，史中飞，宋平顺，等. 基于 ITS 序列位点特异性 PCR 鉴别北柴胡掺伪藏柴胡[J]. 现代中药研究与实践，2021，35(2)：18 - 21.
[4] 贾贝田，刘海朝，王怡杨，等. 提升中药材品质 紧抓中医临床循证——张伯礼院士谈中医药高质量发展的关键[J]. 中国中西医结合杂志，2023，43(1)：21 - 23.
[5] 倪新兴. 中药材品质影响因素研究[D]. 南京：南京中医药大学，2015.
[6] 周枫然，韩桥，张体强，等. 傅里叶变换红外光谱技术的应用及进展[J]. 化学试剂，2021，43(8)：1001 - 1009.
[7] 胡轶娟，王佳晨，梁卫青，等. 近红外光谱技术快速鉴别前胡药材及其伪品[J]. 中国现代应用药学，2019，36(14)：1749 - 1753.
[8] 赵昕，刘鑫，王韵彭，等. 基于近红外光谱的酸枣仁不同伪品掺假检测[J]. 食品工业科技，2022，43(21)：294 - 301.
[9] 李超，李孟芝，李丹霞，等. 基于傅里叶变换红外光谱指纹技术的艾叶产地溯源研究[J]. 光谱学与光谱分析，2022，42(8)：2532 - 2537.
[10] 黄志伟，郭拓，黄文静，等. 近红外光谱技术在名贵中药材质量评价中的研究进展[J]. 中草药，2022，53(20)：6328 - 6336.
[11] 潘秀珍，刘路路，任晓红，等. 基于近红外光谱技术建立连翘叶中 5 种活性成分动态定量模型[J]. 北京中医药大学学报，2023，46(9)：1280 - 1290.
[12] 谢梦迪，田亮玉，桂新景，等. 近红外光谱技术结合化学计量学应用于川贝母真伪与规格的快速辨识研究[J]. 中草药，2022，53(8)：2490 - 2498.
[13] 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 - 47.
[14] 邓妍，刘晓凤，叶萌，等. 近红外光谱技术在中药研究中的应用缺陷及对策[J]. 成都大学学报(自然科学版)，2023，42(3)：225 - 229.
[15] 王鑫源，董诚明，杨林林，等. 基于中红外光谱技术对不同产地地黄的定性及定量分析[J]. 中华中医药学刊，2022，40(8)：54 - 57.
[16] 杨珂，薛淑娟，王利丽，等. 基于近红外光谱技术对白芷饮片的定性及定量分析[J]. 中华中医药学刊，2021，39(5)：147 - 151.
[17] 余梅，李尚科，杨菲，等. 基于近红外光谱技术与优化光谱预处理的陈皮产地鉴别研究[J]. 分析测试学报，2021，40(1)：65 - 71.
[18] 顾超，岳显可，杜伟锋，等. 延胡索中 3 种成分近红外同步定量检测模型的建立[J]. 中国实验方剂学杂志，2017，23(3)：60 - 65.
[19] 卢泳，孙冬梅，王洛临，等. 基于近红外光谱法对防风中色原酮含量快速测定的研究[J]. 广东药科大学学报，2019，35(4)：517 - 522.
[20] 张振宇，常相伟，严辉，等. 基于近红外光谱分析技术的干姜质量快速评价研究[J]. 中草药，2022，53(23)：7516 - 7523.
[21] 司雨柔，高韵，解玫莹，等. 不同产地桔梗的红外光谱整体成分鉴别研究[J]. 化学试剂，2021，43(2)：210 - 215.
[22] 杨南林，程翼宇，瞿海斌. 用人工神经网络 - 近红外光谱法测定冬虫夏草中的甘露醇[J]. 分析化学，2003，31(6)：664 - 668.
[23] 刘杰，杨瑶珺，王文祎，等. 应用近红外光谱定量分析模型测定国产血竭中龙血素 A、龙血素 B 含量[J]. 中药新药与临床药理，2015(1)：102 - 105.
[24] 胡馨，张聪，张英华. 西红花中西红花苷Ⅱ及总苷的近红外光谱研究[J]. 中国现代中药，2012，14(5)：1 - 4.
[25] 方宝霞，滚代芬，李湘，等. 近红外光谱技术在化学药物快速质量控制中应用进展[J]. 中国药师，2021，24(10)：1894 - 1899.

傅里叶变换红外光谱技术对北柴胡中有效成分定量模型建立及含量测定

(正文见 142 – 146 页)



注:1. 柴胡皂苷 C,2. 柴胡皂苷 F,3. 柴胡皂苷 A,4. 柴胡皂苷 D。

图 2 北柴胡样品 HPLC 图谱

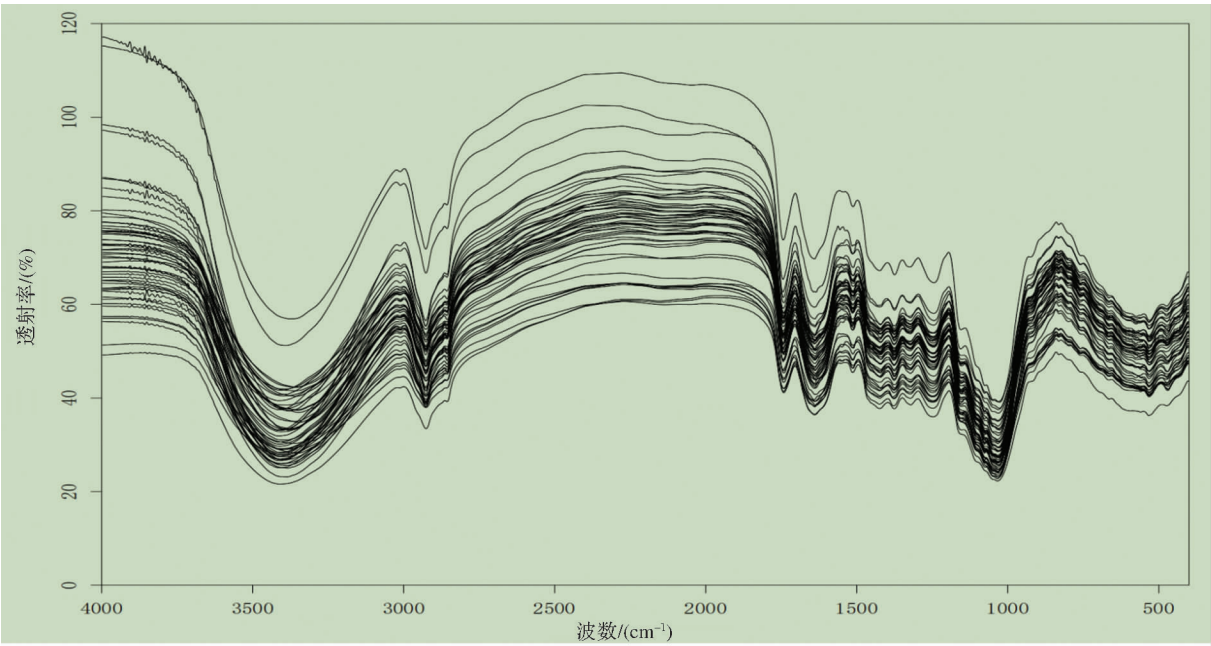
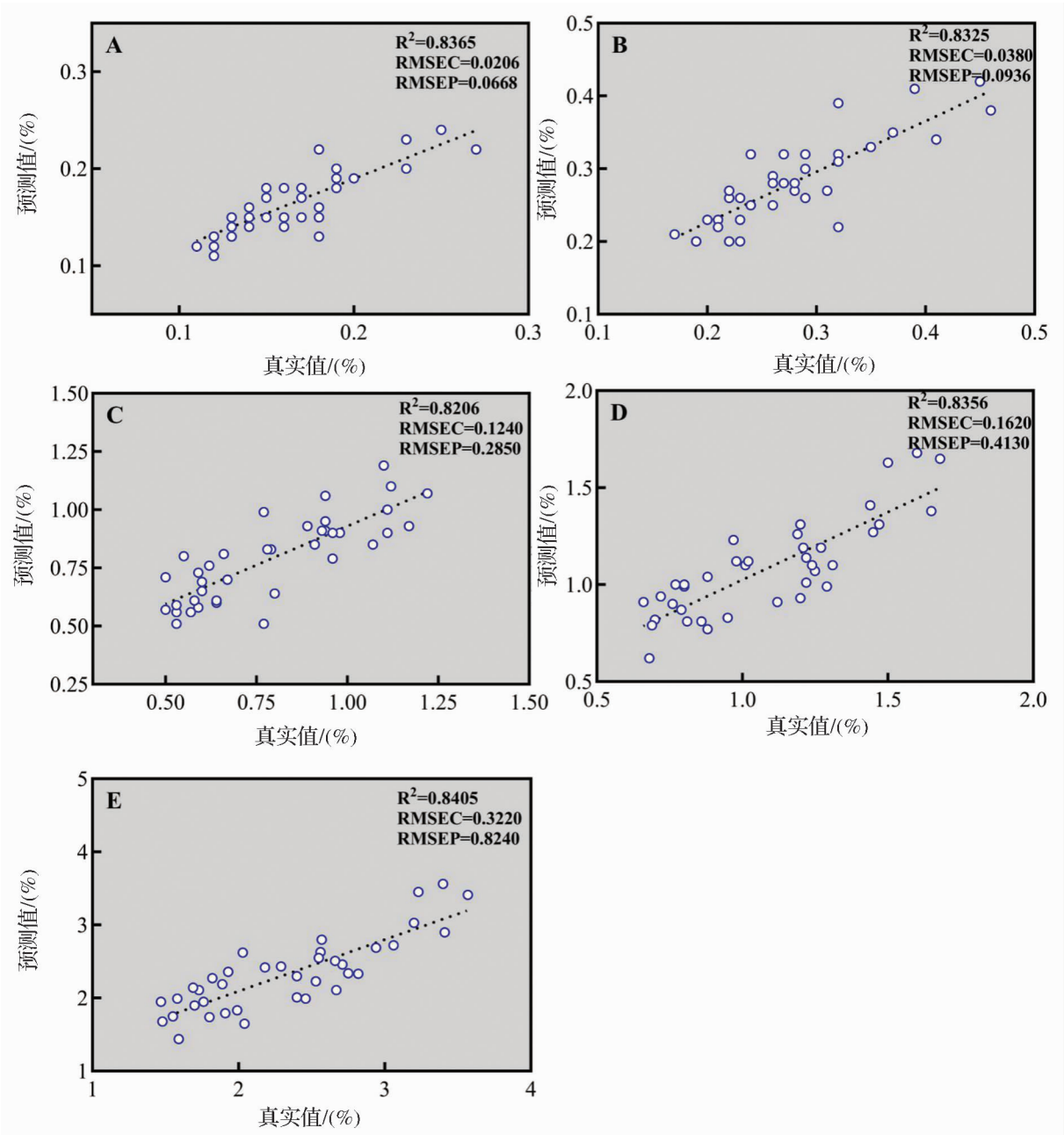


图 3 54 份北柴胡的红外原始图谱



注：A. 柴胡皂苷 C；B. 柴胡皂苷 F；C. 柴胡皂苷 A；D. 柴胡皂苷 D；E. 总皂苷。

图 4 北柴胡样品 4 种柴胡皂苷含量测定值与参考值的线性参考图