DOI:10.13193/j.issn.1673-7717.2025.05.036

基于中红外光谱技术对怀地黄中糖类成分的定量分析

陈坤[1,2],刘伟[1],宋梦娇[3],李智宁[3],张桃桃[3],董诚明[4],魏悦[5]
[1. 郑州大学,河南 郑州 450001;2. 郑州大学第一附属医院,河南 郑州 450000;
3. 河南省纳普生物技术有限公司,河南 郑州 450002;4. 河南中医药大学,河南 郑州 450046;
5. 中原美谷微谱技术服务(河南)有限公司,河南 洛阳 471000]

摘要:目的 使用中红外光谱技术建立怀地黄果糖、葡萄糖、蔗糖、棉子糖、多糖的定量模型。方法 采用高效液相色谱法(High performance liquid chromatography,HPLC)同时测定50批道地产区怀地黄果糖、葡萄糖、蔗糖、棉子糖,使用紫外可见分光光度法(Ultraviolet - visible spectroscopy,UV - Vis)测定多糖,利用中红外光谱仪采集怀地黄的红外光谱图,将HPLC法、UV - Vis法与中红外光谱技术相结合,运用TQ analyst分析软件,建立怀地黄糖类成分定量模型。结果 果糖以PCR + MSC + 1st Der + SG模型最优,葡萄糖以PLS + CONSTANT + 1st Der + SG模型最优,蔗糖以SMLR + CONSTANT + 2nd Der + SG模型最优,棉子糖以SMLR + SNV + 2nd Der + ND模型最优,多糖以PLS + SNV + 2nd Der + ND模型最优,相关系数分别为0.786 2、0.927 8、0.838 8、0.782 4、0.964 8,平均绝对偏差分别为 - 0.05%、0.04%、0.07%、- 0.02%、- 0.02%,经验证,所建立模型预测效果良好。结论 通过中红外光谱技术建立的怀地黄糖类成分的定量模型稳定、客观,可为怀地黄糖类成分的快速评价提供依据。

关键词:怀地黄;定量模型;糖类成分;含量
中图分类号:R284.1 **文献标志码**:A **文章编号**:1673-7717(2025)05-0196-06

Quantitative Analysis of Sugar Components in Huaidihuang(*Rehmannia glutinosa*) Based on Mid - Infrared Spectroscopy Technology

CHEN Kun[1,2],LIU Wei[1],SONG Mengjiao[3],LI Zhining[3],ZHANG Taotao[3],DONG Chengming[4],WEI Yue[5]
[1. Zhengzhou University,Zhengzhou 450001,Henan,China;
2. The First Affiliated Hospital of Zhengzhou University,Zhengzhou 450000,Henan,China;
3. Henan Natural Product Biotechnology CO.,LTD,Zhengzhou 450002,Henan,China;
4. Henan University of Chinese Medicine,Zhengzhou 450046,Henan,China;
5. Zhongyuan Meigu Microspectrum Technology Service(Henan) CO.,LTD,Luoyang 471000,Henan,China]

Abstract:*Objective* The quantitative models of fructose,glucose,sucrose,raffinose and polysaccharide in Huaidihuang(*Rehmannia glutinosa*) were established based on mid - infrared spectroscopy technology. *Methods* The fructose,glucose,sucrose and raffinose in 50 batches of genuine Huaidihuang(*Rehmannia glutinosa*) were determined by high performance liquid chromatography(HPLC),the polysaccharide was determined by ultraviolet - visible spectroscopy(UV - Vis),and the infrared spectra of Huaidihuang(*Rehmannia glutinosa*) were collected by mid - infrared spectrometer. HPLC method,UV - Vis method and mid - infrared spectroscopy technology were combined to establish a determination model for the sugar component contents of in Huaidihuang(*Rehmannia glutinosa*) using TQ analysis software. *Result* The model of principal component regression(PCR) + mutiplicative signal correction(MSC) + first derivative(1st Der) + Savitzky - Golay fler(SG) was the best for fructose,the model of partial least squares(PLS) + CONSTANT + 1st Der + SG best for glucose,the model of stepwise multiple linear regression(SMLR) + CONSTANT + second derivative(2nd Der) + SG best for sucrose,the model of SMLR + standard normal variate(SNV) + 2nd

基金项目:国家药品监督管理局中药材及饮片质量控制重点实验室开放项目(KF202202);河南省科学院基本科研项目(220613105,230613075)
作者简介:陈坤(1995 -),男,河南郑州人,硕士在读,研究方向:中药材加工炮制。
通讯作者:董诚明(1963 -),男,内蒙古四子王旗人,教授,学士,研究方向:中药材规范化种植技术。E-mail:dcm663@sina.com。
魏悦(1982 -),男,河南郑州人,副研究员,硕士,研究方向:中药材质量标准。E-mail:weiyue2001@139.com。

Der + Noris derivative fliler(ND) best for raffinose and the model of PLS + SNV + 2nd Der + ND best for polysaccharide. The correlation coefficients were 0.786 2, 0.927 8, 0.838 8, 0.782 4 and 0.964 8, respectively, with an average absolute deviation of −0.05%, 0.04%, 0.07%, −0.02% and −0.02%, respectively. It is verified that the prediction effect of the model is good. *Conclusion* The quantitative model of sugar components in Huaidihuang(*Rehmannia glutinosa*) established by mid-infrared spectroscopy is stable and objective, which can provide a basis for rapid evaluation of sugar components in Huaidihuang(*Rehmannia glutinosa*).

Keywords: Huaidihuang(*Rehmannia glutinosa*); quantitative model; sugar component; content

地黄 *Rehmannia glutinosa* Libosch. 为玄参科植物地黄的新鲜或干燥块根[1],其单糖、低聚糖、多糖等糖类成分含量高,是怀地黄的主要活性成分之一,具有抗炎[2]、抗肿瘤[3]、抗氧化[4-5]、降血糖[5-8]、神经调节[9]、维持肠道菌群平衡[10]等活性作用,被广泛应用于保健品、食品[11]等,市场应用广,需求量大。糖类成分的分析主要有气相色谱法串联质谱(Gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)[12]、毛细管电泳色谱法(Capillary electrochromatography, CEC)[13]、HPLC 法等,其中 HPLC 法中示差折光检测器(Refractive index detector, RID)[14]和蒸发光散射检测器(Evaporative light scattering detector, ELSD)是常用的糖类分析检测器[10,15-16]。但以上分析方法存在样品前处理复杂,对温度、流动相组成等要求高[10],测定成本高等问题,不适合检测条件调整和大批量样品测定[17]。多糖测定多采用 UV-Vis 法[18],但存在样品前处理复杂,耗时长,显色试剂污染较大等问题,因此,寻找一种高效、便捷的糖类成分检测方法至关重要。

中红外光谱技术定量分析是依据参考样品的光谱信号,运用化学计量学建立定量模型并进行验证,然后用所建模型测定样品组分的含量[19],其具有耗时短、操作简便[20]、样品无损等优点。由于中红外光谱技术能够提供中药复杂成分的整体特征信息,近几年,中红外光谱技术已逐渐被应用于中药质量评估、中药真伪鉴定、定性及定量分析等方面[21],在中药质量控制中的应用日益增加。于喆源等[22]利用中红外技术测定枣中多糖,田家屹等[23]利用中红外技术对鲜地黄、生地黄、熟地黄中的糖类成分光谱图间差异进行分析,研究发现,利用中红外光谱技术对怀地黄糖类成分进行定量分析的相关研究较少。本研究采用中红外光谱技术,结合 HPLC 法、UV-Vis 法测得样品中果糖、葡萄糖、蔗糖、棉子糖、多糖的含量,使用 TQ analyst 9 软件分析,建立了怀地黄糖类成分的定量模型,以期实现怀地黄糖类成分的快速定量测定,为进一步建立全面的怀地黄质量评价体系奠定基础。

1 仪器与材料

1.1 仪器

ME204 万分之一天平(METTLER TOLEDO)、AUW220D 十万分之一天平(SHIMAD-ZU)、Agilent Infinity 1260 高效液相色谱仪、111B 二两装高速中药粉碎机(瑞安市永历制药机械有限公司)、LGJ-12 冷冻干燥机(北京松源华兴科技发展有限公司)、KQ-500E 超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司)、XMTD-7000 电热恒温水浴锅、INVENIO—HYPERION 中红外仪(布鲁克北京科技有限公司)。

1.2 材料

甲醇(GR,赛默飞世尔科技有限公司)、乙腈(GR,赛默飞世尔科技有限公司)、果糖(成都普菲德生物技术有限公司,171202)、D-无水葡萄糖(中国食品药品检定研究院,110833-201506)、蔗糖(成都普菲德生物技术有限公司,17042602)、棉子糖(成都普菲德生物技术有限公司,17042705)、溴化钾(光谱纯,天津市光复精细化工研究所)、硫酸、苯酚(AR,天津市致远化学试剂有限公司)。2021 年在焦作采集 50 批新鲜地黄,其中温县采集 20 批,武陟县采集 30 批,随机编号,切片冷冻干燥,经董诚明教授鉴定为玄参科植物地黄 *Rehmannia glutinosa* Libosch.。

2 方法

2.1 果糖、葡萄糖、棉子糖、蔗糖高效液相色谱方法

2.1.1 色谱条件 以 Agilent Zorbox NH2(250 mm×4.6 mm, 5 μm)为分析柱,乙腈-水为流动相(72∶28),使用示差检测器,流速为 1.0 mL/min;色谱柱温度为 40 ℃,流通池温度为 50 ℃,进样量为 10 μL。

2.1.2 对照品溶液的配置 分别取果糖、葡萄糖、棉子糖、蔗糖对照品适量,精密称定,置 10 mL 量瓶中,加超纯水制成浓度分别为 0.670、2.697、0.501、0.363 mg/mL 的混合对照品溶液。

2.1.3 供试品溶液的制备 取样品 0.5 g(2 号筛),加 25 mL 水,称重,超声 1 h,补重,摇匀,离心 10 min,0.22 μm 有机系滤膜过滤上机[24]。

2.2 多糖测定方法

2.2.1 对照品溶液配制 取 D-无水葡萄糖对照品适量,精密称定,置 50 mL 量瓶中,加超纯水制成浓度为 0.274 mg/mL 的 D-无水葡萄糖对照品溶液。

2.2.2 供试品溶液的制备 取怀地黄 1 g(粗粉),精密称定,置具塞锥形瓶中,加 50 mL 水,90 ℃回流 1 h,过滤,取续滤液 10 mL,加无水乙醇 30 mL,4 ℃放置过夜,3000 r/min 离心 5 min,弃上清液,沉淀用超纯水溶解,定容至 50 mL,取 1 mL 水溶液,置 10 mL 具塞试管中,加 5% 苯酚溶液,混匀,加浓硫酸 5 mL,混匀,静置 5 min,置沸水浴中加热 15 min,取出,冷却 15 min。以相应试剂为空白,490 nm 波长下测定吸光度[25]。

2.3 红外光谱采集方法

2.3.1 样品处理及红外光谱采集 50 批怀地黄粉碎(3 号筛),取样品 2 mg 与 120 mg KBr 置于玛瑙研钵研磨均匀,然后取适量研磨均匀的样品置于压片模具中,以 8 MPa 压力压制 30 s,压成均匀半透明的薄片,然后将薄片放置于红外灯下保持干燥,以溴化钾片作为空白,采用红外光谱仪采集样品红外

光谱图，采集光谱参数为：光谱采集范围 4000～400 cm^{-1}，分辨率 4 cm^{-1}，每张光谱扫描次数 16 次/s，扫描时扣除 CO_2 和 H_2O，室温 23～26 ℃，相对湿度为 25%～35%，每个样品平行取样 3 次，每个压片扫描两次。

2.3.2 光谱预处理 本研究采用偏最小二乘法（Partial least squares，PLS）、逐步多元线性回归（Stepwise multiple linear regression，SMLR）、主成分回归（Principal component regression，PCR）、原始光谱（CONSTANT）、多元散射校正（Mutiplicative signal correction，MSC）、标准正态变换（Standard normal variate，SNV）、一阶导数（First derivative，1st Der）、二阶导数（Second derivative，2nd Der）及卷曲平滑（Savitzky－Golay fler，SG）和诺里斯导数滤波（Noris derivative fliler，ND）进行光谱处理建立模型。以相关系数（Correlation coefficient，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）作为评价标准，其中 R^2 值越接近 1，说明样品糖类成分值与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[17]。

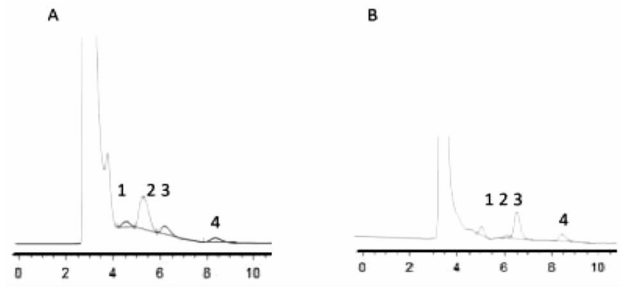
3 结果

3.1 糖类成分含量测定结果

根据上述检测方法及色谱条件，果糖、葡萄糖、棉子糖、蔗糖色谱图如图 1。

测定结果显示，5 个糖类成分线性关系良好。见表 1。

糖类成分含量测定结果如表 2。



注：A. 对照品、B. 供试品；1. 果糖、2. 葡萄糖、3. 蔗糖、4. 棉子糖。

图 1 地黄糖类成分 HPLC 色谱图

表 1 6 种糖类成分线性关系

成分	线性方程	R^2	线性范围/（mg·mL^{-1}）	检测波长/检测器
果糖	Y＝75 916X＋1 303.4	0.999 1	0.034 0～0.503 0	RID
葡萄糖	Y＝68 675X＋2 132.4	0.999 6	0.180 0～2.697 0	RID
蔗糖	Y＝149 182X＋1 882.2	0.999 3	0.022 0～0.337 0	RID
棉子糖	Y＝73 343X－21.691	0.999 3	0.027 0～0.411 0	RID
多糖	Y＝0.007 6X＋0.045 1	0.999 0	0.027 4～0.219 2	490 nm

3.2 怀地黄红外光谱图及定量模型的筛选、建立与验证

3.2.1 怀地黄红外光谱 根据上述红外光谱采集及预处理方法，怀地黄红外光谱图如图 2。

3.2.2 定量模型的筛选 定量模型目标组分上下限设置，目标参数中上限值设定为样品目标组分含量最高值的 105%，下限值设定为样品目标组分含量最低值的 95%。见表 3。

表 2 5 种糖类成分含量 单位：%

样品编号	果糖	葡萄糖	蔗糖	棉子糖	多糖	样品编号	果糖	葡萄糖	蔗糖	棉子糖	多糖
WX1	2.27	0.47	3.61	1.91	16.68	WZ6	1.73	0.49	4.22	2.12	10.76
WX2	1.51	2.27	3.98	4.97	18.14	WZ7	1.79	0.53	4.92	2.60	8.16
WX3	1.18	0.94	1.46	3.43	23.01	WZ8	2.13	0.29	4.75	2.31	7.56
WX4	2.66	0.66	4.26	2.98	15.76	WZ9	1.17	2.33	2.67	4.15	15.81
WX5	2.62	0.77	4.17	3.22	17.52	WZ10	1.75	0.78	5.00	1.74	12.66
WX6	2.17	1.23	3.67	2.95	15.81	WZ11	2.09	1.08	2.25	2.06	15.60
WX7	2.58	1.03	4.30	3.04	17.32	WZ12	3.64	0.44	3.01	2.29	16.66
WX8	2.01	1.75	3.19	2.78	15.73	WZ13	3.84	0.50	2.97	2.81	16.45
WX9	2.55	0.77	4.80	2.50	21.37	WZ14	2.36	0.45	4.73	3.48	16.73
WX10	2.24	1.15	4.16	3.06	18.48	WZ15	1.77	1.08	2.53	1.09	16.86
WX11	0.29	1.08	5.15	3.36	18.60	WZ16	1.89	0.35	4.10	3.13	17.83
WX12	1.32	1.33	3.37	1.04	13.58	WZ17	1.48	0.33	4.36	3.49	11.46
WX13	0.13	0.81	4.77	3.41	19.80	WZ18	1.81	0.43	4.70	3.15	10.16
WX14	1.52	1.09	2.31	1.42	16.66	WZ19	1.89	0.42	4.00	2.95	12.59
WX15	1.17	1.38	2.23	1.29	17.66	WZ20	2.08	0.47	5.09	3.41	13.18
WX16	1.55	1.21	2.12	1.46	19.37	WZ21	2.27	0.47	3.61	3.81	14.38
WX17	1.27	1.41	2.73	1.16	15.42	WZ22	2.13	0.81	2.77	2.01	13.80
WX18	1.87	1.19	3.43	1.51	16.56	WZ23	2.16	0.73	3.36	3.88	14.87
WX19	1.00	1.13	2.75	1.37	17.35	WZ24	0.32	2.73	2.97	4.04	11.58
WX20	2.02	1.01	3.16	1.54	16.79	WZ25	0.60	1.64	3.63	3.19	12.78
WZ1	2.10	2.93	1.33	3.80	8.55	WZ26	0.73	2.31	3.16	2.96	11.48
WZ2	2.22	1.46	2.57	2.88	9.90	WZ27	2.22	0.37	4.17	3.22	18.02
WZ3	1.01	2.12	1.30	3.10	7.60	WZ28	1.48	1.65	3.68	3.05	13.44
WZ4	1.66	0.66	2.56	2.98	11.76	WZ29	0.56	2.83	3.12	3.10	11.71
WZ5	1.57	0.33	4.45	2.34	13.20	WZ30	1.22	0.69	2.36	3.04	13.79

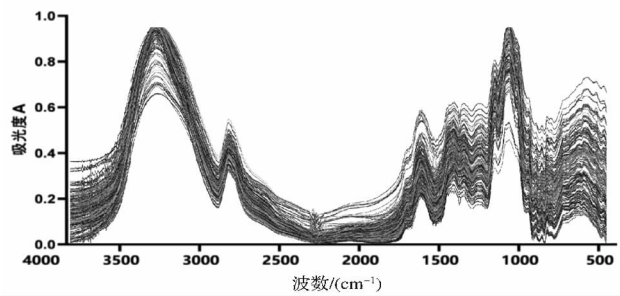


图 2 50 份怀地黄的红外光图谱

表 3 目标组分上下限范围 单位:%

组分	上限	下限
果糖	4.03	0.13
葡萄糖	3.22	0.27
蔗糖	7.06	1.24
棉子糖	5.22	1.10
多糖	24.16	7.18

3.2.3 定量模型的建立 由表 4 可知,果糖以 PCR + MSC + 1st Der + SG 模型最优,葡萄糖以 PLS + CONSTANT + 1st Der + SG 模型最优,蔗糖以 SMLR + CONSTANT + 2nd Der + SG 模型

表 4 光谱预处理结果

模型	果糖			葡萄糖			蔗糖			棉子糖			多糖		
	R^2	RMSEC	RMSEP	R^2	RMSEC	RMSEP	R^2	RMSEC	RMSEP	R^2	RMSEC	RMSEP	R^2	RMSEC	RMSEP
PLS + CONSTANT + 1st Der + ND	0.143 8	0.775 0	0.959 0	0.924 3	0.301 0	0.833 0	0.625 6	0.803 0	1.490 0	0.493 4	0.625 0	1.180 0	0.829 7	1.940 0	4.250 0
PLS + CONSTANT + 2nd Der + ND	0.199 9	0.767 0	0.973 0	0.790 7	0.483 0	0.710 0	0.645 0	0.787 0	1.480 0	0.447 6	0.642 0	1.170 0	0.963 5	0.928 0	6.160 0
PLS + CONSTANT + 1st Der + SG	0.159 0	0.773 0	0.964 0	0.927 8	0.294 0	0.818 0	0.635 7	0.795 0	1.480 0	0.461 4	0.637 0	1.170 0	0.868 3	1.720 0	3.760 0
PLS + CONSTANT + 2nd Der + SG	0.288 2	0.750 0	0.945 0	0.568 8	0.649 0	0.607 0	0.663 4	0.771 0	1.410 0	0.424 9	0.650 0	1.160 0	0.956 9	1.010 0	4.700 0
PLS + MSC + 1st Der + ND	0.690 7	0.566 0	1.050 0	0.768 2	0.505 0	0.754 0	0.651 3	0.781 0	1.620 0	0.658 3	0.541 0	1.110 0	0.959 7	0.975 0	4.860 0
PLS + MSC + 2nd Der + ND	0.744 0	0.523 0	0.912 0	0.853 2	0.411 0	0.637 0	0.596 9	0.826 0	1.700 0	0.368 7	0.668 0	1.220 0	0.893 0	1.560 0	4.830 0
PLS + MSC + 1st Der + SG	0.687 5	0.569 0	1.120 0	0.754 6	0.518 0	0.827 0	0.617 1	0.810 0	1.620 0	0.400 7	0.658 0	1.220 0	0.928 4	1.290 0	4.870 0
PLS + MSC + 2nd Der + SG	0.766 1	0.503 0	0.939 0	0.764 2	0.509 0	0.695 0	0.500 1	0.892 0	1.760 0	0.333 3	0.677 0	1.230 0	0.916 0	1.390 0	4.570 0
PLS + SNV + 1st Der + ND	0.686 6	0.569 0	0.957 0	0.808 4	0.464 0	0.654 0	0.650 9	0.782 0	1.550 0	0.469 4	0.634 0	1.140 0	0.963 0	0.934 0	5.180 0
PLS + SNV + 2nd Der + ND	0.725 1	0.539 0	0.869 0	0.794 1	0.479 0	0.693 0	0.604 8	0.820 0	1.590 0	0.371 2	0.667 0	1.160 0	0.964 8	0.911 0	5.360 0
PLS + SNV + 1st Der + SG	0.683 7	0.572 0	0.983 0	0.771 9	0.501 0	0.645 0	0.6172	0.810 0	1.560 0	0.402 2	0.658 0	1.160 0	0.932 4	1.250 0	5.520 0
PLS + SNV + 2nd Der + SG	0.764 5	0.505 0	0.913 0	0.756 3	0.516 0	0.675 0	0.509 7	0.886 0	1.610 0	0.337 1	0.676 0	1.170 0	0.939 3	1.190 0	4.380 0
SMLR + CONSTANT + 1st Der + ND	0.528 1	0.665 0	0.975 0	0.822 2	0.449 0	0.863 0	0.693 2	0.742 0	1.520 0	0.594 1	0.578 0	1.400 0	0.793 6	2.110 0	3.670 0
SMLR + CONSTANT + 2nd Der + ND	0.665 5	0.584 0	1.000 0	0.836 4	0.432 0	0.820 0	0.808 0	0.607 0	1.350 0	0.663 4	0.538 0	1.490 0	0.875 0	1.680 0	4.420 0
SMLR + CONSTANT + 1st Der + SG	0.673 8	0.579 0	1.220 0	0.831 3	0.438 0	0.913 0	0.678 3	0.757 0	1.430 0	0.624 1	0.561 0	1.160 0	0.796 7	2.100 0	5.090 0
SMLR + CONSTANT + 2nd Der + SG	0.702 5	0.557 0	0.955 0	0.792 4	0.481 0	0.973 0	0.838 8	0.561 0	1.530 0	0.766 5	0.461 0	1.080 0	0.842 0	1.870 0	6.030 0
SMLR + MSC + 1st Der + ND	0.684 7	0.571 0	1.180 0	0.829 0	0.441 0	0.939 0	0.715 7	0.719 0	1.370 0	0.606 5	0.571 0	1.270 0	0.7831	2.160 0	4.730 0
SMLR + MSC + 2nd Der + ND	0.757 8	0.511 0	0.962 0	0.770 6	0.503 0	0.982 0	0.750 6	0.680 0	1.790 0	0.758 5	0.468 0	1.420 0	0.836 6	1.900 0	5.350 0
SMLR + MSC + 1st Der + SG	0.739 1	0.527 0	0.942 0	0.828 8	0.441 0	0.813 0	0.714 1	0.721 0	1.570 0	0.637 6	0.553 0	1.190 0	0.820 3	1.980 0	4.740 0
SMLR + MSC + 2nd Der + SG	0.770 5	0.499 0	1.430 0	0.824 1	0.447 0	0.956 0	0.800 4	0.617 0	1.580 0	0.756 7	0.470 0	1.490 0	0.804 7	2.060 0	4.830 0
SMLR + SNV + 1st Der + ND	0.684 3	0.571 0	0.988 0	0.827 6	0.443 0	1.010 0	0.709 2	0.726 0	1.300 0	0.608 8	0.570 0	1.410 0	0.785 4	2.150 0	4.630 0
SMLR + SNV + 2nd Der + ND	0.756 2	0.512 0	0.921 0	0.819 6	0.452 0	0.753 0	0.748 8	0.683 0	1.720 0	0.782 4	0.447 0	1.620 0	0.837 4	1.890 0	5.200 0
SMLR + SNV + 1st Der + SG	0.739 9	0.527 0	0.936 0	0.801 9	0.471 0	0.884 0	0.717 2	0.718 0	1.650 0	0.634 4	0.555 0	1.560 0	0.822 9	1.970 0	4.390 0
SMLR + SNV + 2nd Der + SG	0.765 7	0.504 0	1.240 0	0.807 8	0.465 0	0.812 0	0.802 8	0.614 0	1.550 0	0.756 1	0.470 0	1.530 0	0.793 8	2.110 0	4.620 0
PCR + CONSTANT + 1st Der + ND	0.617 1	0.616 0	0.993 0	0.801 1	0.472 0	0.887 0	0.728 3	0.706 0	1.470 0	0.669 0	0.534 0	1.240 0	0.864 6	1.740 0	3.880 0
PCR + CONSTANT + 2nd Der + ND	0.587 6	0.634 0	1.050 0	0.722 1	0.546 0	0.662 0	0.781 9	0.642 0	1.570 0	0.629 5	0.558 0	1.160 0	0.912 9	1.420 0	5.100 0
PCR + CONSTANT + 1st Der + SG	0.646 2	0.598 0	0.986 0	0.803 1	0.470 0	0.876 0	0.735 8	0.697 0	1.440 0	0.635 6	0.555 0	1.210 0	0.869 5	1.710 0	3.790 0
PCR + CONSTANT + 2nd Der + SG	0.703 4	0.550 0	0.557 0	0.7161	0.551 0	0.611 0	0.739 5	0.693 0	1.400 0	0.572 2	0.589 0	1.160 0	0.894 6	1.550 0	4.060 0
PCR + MSC + 1st Der + ND	0.776 7	0.493 0	1.140 0	0.805 2	0.468 0	0.684 0	0.701 4	0.734 0	1.410 0	0.607 2	0.571 0	1.150 0	0.843 3	1.860 0	4.380 0
PCR + MSC + 2nd Der + ND	0.746 4	0.521 0	0.936 0	0.845 2	0.422 0	0.660 0	0.722 2	0.712 0	1.680 0	0.606 7	0.571 0	1.270 0	0.894 3	1.550 0	4.820 0
PCR + MSC + 1st Der + SG	0.786 2	0.484 0	1.080 0	0.801 2	0.472 0	0.681 0	0.699 0	0.736 0	1.410 0	0.596 2	0.577 0	1.150 0	0.859 4	1.770 0	4.280 0
PCR + MSC + 2nd Der + SG	0.751 3	0.517 0	0.943 0	0.800 9	0.472 0	0.789 0	0.658 2	0.775 0	1.550 0	0.538 5	0.605 0	1.230 0	0.908 1	1.450 0	4.180 0
PCR + SNV + 1st Der + ND	0.766 8	0.503 0	1.090 0	0.797 7	0.476 0	0.652 0	0.695 5	0.740 0	1.370 0	0.593 9	0.578 0	1.100 0	0.838 5	1.890 0	5.500 0
PCR + SNV + 2nd Der + ND	0.743 9	0.523 0	0.912 0	0.834 2	0.435 0	0.592 0	0.723 3	0.711 0	1.630 0	0.608 8	0.570 0	1.230 0	0.896 5	1.540 0	4.930 0
PCR + SNV + 1st Der + SG	0.781 5	0.489 0	1.030 0	0.796 5	0.477 0	0.660 0	0.694 7	0.741 0	1.380 0	0.572 9	0.589 0	1.080 0	0.857 1	1.790 0	5.190 0
PCR + SNV + 2nd Der + SG	0.750 1	0.518 0	0.915 0	0.794 0	0.480 0	0.704 0	0.663 3	0.771 0	1.520 0	0.547 2	0.601 0	1.150 0	0.907 7	1.460 0	4.200 0

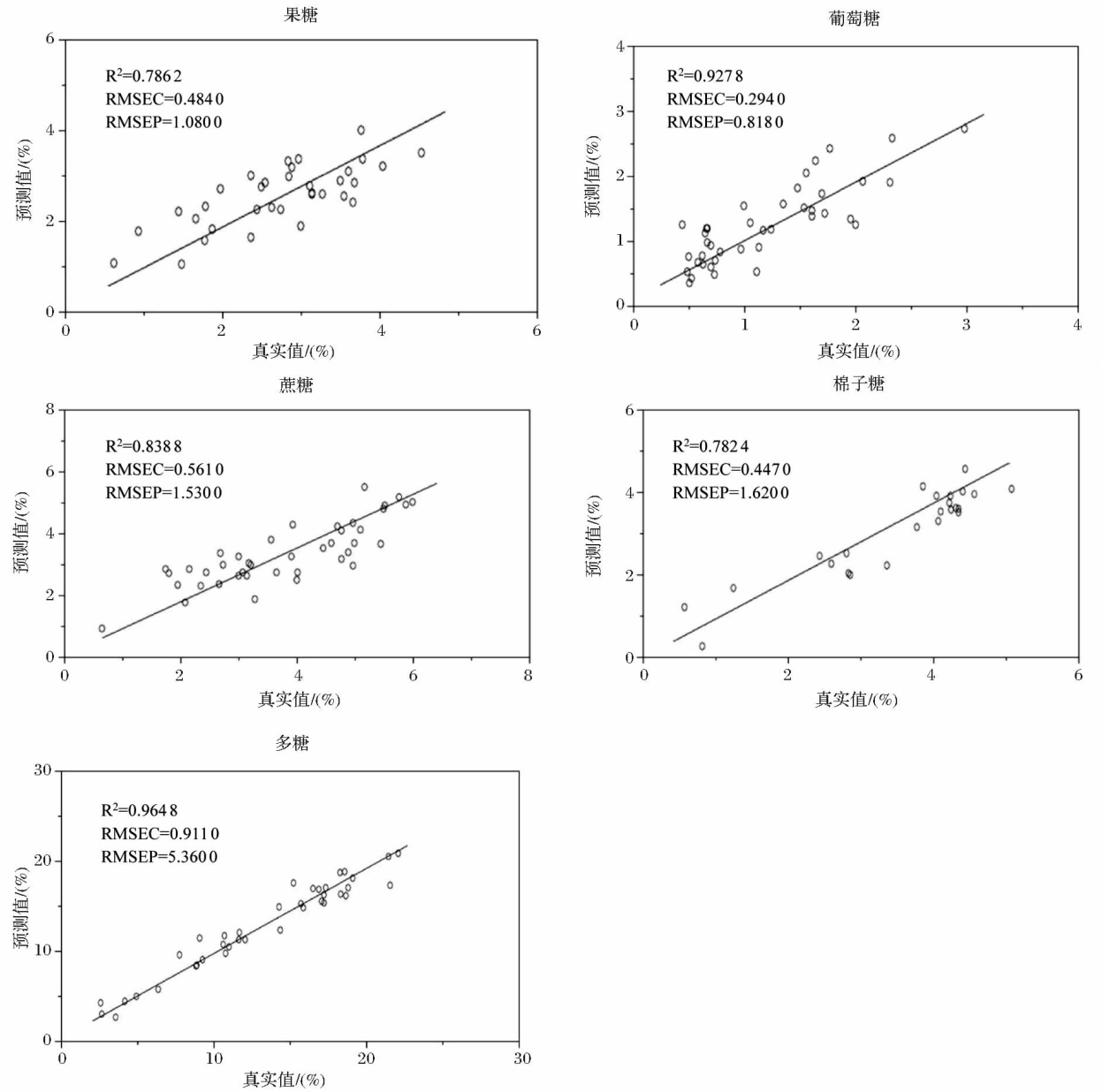


图 3 糖类成分测定值与参考值的线性参考图

表 5 验证集样品测定结果 单位:%

编号	果糖			葡萄糖			蔗糖			棉子糖			多糖		
	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
WX1	2.27	2.14	-0.13	0.47	0.64	0.17	3.61	3.46	-0.15	1.91	2.02	0.11	16.68	16.80	0.12
WX8	2.01	1.83	-0.18	1.75	1.84	0.09	3.19	3.28	0.09	2.78	2.65	-0.13	15.73	15.81	0.08
WX12	1.32	1.40	0.08	1.33	1.29	-0.04	3.37	3.46	0.09	1.04	1.06	0.02	13.58	13.30	-0.28
WX20	2.02	1.94	-0.08	1.01	1.12	0.11	3.16	3.12	-0.04	1.54	1.64	0.10	16.79	16.78	-0.01
WZ4	1.66	1.62	-0.04	0.66	0.59	-0.07	2.56	2.72	0.16	2.98	2.79	-0.19	11.76	11.69	-0.07
WZ9	1.17	0.97	-0.20	2.33	2.47	0.14	2.67	2.85	0.18	4.15	4.28	0.13	15.81	15.53	-0.28
WZ11	2.09	1.97	-0.12	1.08	1.10	0.02	2.25	2.33	0.08	2.06	2.09	0.03	15.60	15.61	0.01
WZ15	1.77	1.85	0.08	1.08	0.96	-0.12	2.53	2.71	0.18	1.09	1.04	-0.05	16.86	16.99	0.13
WZ22	2.13	2.27	0.14	0.81	0.92	0.11	2.77	2.82	0.05	2.01	1.98	-0.03	13.80	13.77	-0.03
WZ27	2.22	2.12	-0.10	0.37	0.31	-0.06	4.17	4.26	0.09	3.22	3.06	-0.16	18.02	18.16	0.14
平均值	1.87	1.81	-0.05	1.09	1.12	0.04	3.03	3.10	0.07	2.28	2.26	-0.02	15.46	15.44	-0.02

最优,棉子糖以 SMLR + SNV + 2nd Der + ND 模型最优,多糖以 PLS + SNV + 2nd Der + ND 模型最优,R^2 分别为 0.786 2、0.927 8、0.838 8、0.782 4、0.964 8,所建立的定量模型果糖、蔗糖、棉子糖 R^2 约为 0.80,蔗糖、多糖 R^2 达到 0.90 以上,说明建立的定量模型精度高,稳定性强。5 个糖类成分含量真实值与预测值的线性关系如图 3。

3.2.4 定量模型的验证 随机取 10 份样品作为验证集,将其红外光谱图输入所建模型中,预测怀地黄中糖类成分的含量,建立的怀地黄中糖类成分模型,对怀地黄中果糖、葡萄糖、蔗糖、棉子糖、多糖预测的平均绝对偏差分别为 -0.05%、0.04%、0.07%、-0.02%、-0.02%,说明建立的怀地黄糖类成分模型具有良好的预测能力,可以准确预测怀地黄中糖类成分含量。见表 5。

4 结论

本研究利用 HPLC 法、UV - Vis 法与中红外光谱技术结合建立定量模型,此模型能够准确预测怀地黄样品中果糖、葡萄糖、蔗糖、棉子糖、多糖的含量,所建立的定量模型中果糖、蔗糖、棉子糖相关系数约为 0.80,蔗糖、多糖相关系数达到 0.90 以上,说明建立的定量模型精度高,稳定性强。除了建立怀地黄中果糖、葡萄糖、蔗糖、棉子糖、多糖定量模型外,还建立了水苏糖的定量模型,水苏糖以 PLS + MSC + 1st Der + ND 模型最佳,R^2 为 0.979 0,建立的定量模型精度高,但验证集样品预测的平均绝对偏差值相较于其他糖类成分偏大,因此,未将水苏糖这个测定指标纳入本次研究。除此之外,在定性、定量分析中,中红外仪测定样品易受到样品粉末均匀性、温度、湿度等因素的影响[19],导致所采集的红外光谱图存在偏差,因此,需保证粉末均匀性、控制温湿度、并多次采集红外光谱图以减小偏差带来的影响。

综上所述,本研究将 HPLC 法、UV - Vis 法与中红外光谱技术结合可以实现怀地黄糖类成分的快速定量测定,所建立的怀地黄糖类成分定量模型稳定、可靠,可为怀地黄糖类成分的快速评价提供依据。相较于 GC - MS、HPLC、CEC、UV - Vis 等传统的检测方法,中红外光谱技术扫描速度快[26]、操作简便、样品无损、可以实现大批量样品的准确、快速测定,为保障中药材质量和安全提供参考。

参考文献

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:一部[S]. 北京:中国医药科技出版社,2020:129 - 130.
[2] 邹月,黄金凤,魏琴. 功能性低聚糖的研究进展及应用现状[J]. 中国调味品,2021,46(2):180 - 185,195.
[3] 刘闯,赵新月,田颖颖,等. 中药糖类成分生物活性及应用研究进展[J]. 中国中医药图书情报杂志,2024,48(1):256 - 260.
[4] 王晴,洪叶,柳振宇,等. 甘草多糖的抗氧化及降血糖作用研究[J]. 食品工业科技,2023,44(1):398 - 404.
[5] 赵凯迪,王秋丹,林长青. 桔梗多糖抗氧化特性及对 2 型糖尿病大鼠降血糖作用[J]. 食品与机械,2022,38(7):186 - 190,198.
[6] 王晴,金圣柱,李光耀,等. 白芷多糖对 2 型糖尿病大鼠的降糖保肝作用[J]. 食品科学,2023,44(7):176 - 183.
[7] 张铭儒,黄嘉欢,黎雨菲,等. 肉桂多糖的单糖组成分析及其降血糖作用研究[J]. 中国医院药学杂志,2022,42(15):1533 - 1538,1582.
[8] 钱艳艳,王丽,文春南,等. 鲜地黄低聚糖纯化及其理化特性和抗氧化活性研究[J]. 天然产物研究与开发,2021,33:1470 - 1477.
[9] 王清泉,宋景,李亚男,等. 地黄多糖的提取纯化及药理作用研究进展[J]. 中草药,2023,54(11):3734 - 3744.
[10] 薛淑娟,陈越,陈随清,等. HPLC - ELSD 法同时测定地黄及其不同炮制品中 8 个糖类成分的含量[J]. 药物分析杂志,2023,43(6):939 - 949.
[11] 任恒,张爽,祁晨,等. 地黄多糖提取工艺、生物活性及机制研究进展[J]. 食品安全质量检测学报,2023,14(4):222 - 231.
[12] 李玉丹,黄河勋,周洋洋,等. GC - MS 法同时检测南瓜果实肌醇类和单、双糖类物质的研究[J]. 食品科技,2017,42(5):279 - 283.
[13] 刘美廷,赵静,李绍平. 毛细管电泳在中药糖类成分分析中的研究进展[J]. 药物分析杂志,2020,40(10):1727 - 1735.
[14] 詹慧慧,姚方程,易斌,等. 基于糖类成分探究黄精炆制前后差异[J]. 中草药,2022,53(9):2687 - 2696.
[15] 周建桥,李文庆,黄玉洁,等. 不同规格冬虫夏草多糖类成分比较分析[J]. 时珍国医国药,2023,34(7):1615 - 1618.
[16] 董晓倩,白春蓉,兰韬,等. 快速滤过型净化结合液相色谱 - 蒸发光散射法检测茶叶中 5 种糖类成分[J]. 食品科学,2023,44(22):330 - 336.
[17] 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.
[18] 陈才军,缪丹旎,贺文韬,等. 干燥方式对铁皮石斛糖类成分的影响[J]. 食品工业,2022,43(7):11 - 13.
[19] 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.
[20] 顾旭鹏,杨林林,齐大明,等. 傅里叶变换红外光谱技术对金银花中有效成分定量模型建立及含量测定[J]. 光谱学与光谱分析,2024,44(2):467 - 473.
[21] 邹淑涵,徐文芬,何顺志. 近红外光谱技术在中药鉴定中的应用与发展[J]. 贵州科学,2015,33(5):65 - 69.
[22] 于喆源,杨玺文,王晓霞,等. 中红外光谱技术对临泽小枣中多糖的定量分析[J]. 食品工业,2021,42(5):249 - 252.
[23] 田家屹,马芳,韩玲玉. 基于红外光谱的鲜地黄、生地黄和熟地黄成分差异分析[J]. 光谱学与光谱分析,2022,42(10):3203 - 3208.
[24] 邱建国,张汝学,贾正平,等. HPLC 测定不同产地生地黄中地黄寡糖和梓醇的含量[J]. 中国实验方剂学杂志,2010,16(17):110 - 113.
[25] 谢彩侠,李雅静,张苗,等. 不同种质地黄块根菊花心与非菊花心部位有效成分特征分析[J]. 中国实验方剂学杂志,2018,24(20):75 - 83.
[26] 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.