基于近红外光谱分析技术的干姜质量快速评价研究

张振宇[1]，常相伟[2]，严　辉[1*]，余代鑫[1]，邹冬倩[1]，周桂生[1]，郭　盛[1]，段金廒[1*]

1. 南京中医药大学，中药资源产业化与方剂创新药物国家地方联合工程研究中心/江苏省中药资源产业化过程协同创新中心/江苏省方剂高技术研究重点实验室，江苏 南京　210023
2. 安徽中医药大学药学院，安徽 合肥　230012

摘　要：目的　采用近红外光谱分析技术建立干姜中多指标成分含量快速预测方法，对不同产地干姜进行快速无损的质量评价，提高干姜的质量控制水平。**方法**　建立同时测定干姜中 6-姜酚、8-姜酚、10-姜酚和 6-姜烯酚等 4 个主要活性成分的超高效液相色谱方法，并以其测定值为参比；采集不同产地干姜的近红外光谱，比较筛选出最优的光谱预处理方法，采用联合区间偏最小二乘法优选出最佳光谱区间，构建干姜各指标成分的最优偏最小二乘回归（partial least squares regression，PLSR）定量模型。**结果**　建立的干姜中 6-姜酚、8-姜酚、10-姜酚和 6-姜烯酚最佳 PLSR 定量模型的校正决定系数（R^2_C）分别为 0.973、0.980、0.979 和 0.938，预测决定系数（R^2_P）分别为 0.926、0.920、0.883 和 0.781，4 个定量模型的预测相对分析误差（residual predictive deviation, RPD）均大于 2，表明建立的近红外光谱定量模型的预测值与测定值具有良好的线性关系，模型预测效果良好。**结论**　所建立近红外光谱定量模型，可以实现干姜中 6-姜酚、8-姜酚、10-姜酚和 6-姜烯酚等 4 个主要活性成分含量的快速预测，方法简便快捷，结果准确可靠，可为干姜质量的快速评价提供依据。

关键词：干姜；近红外光谱；6-姜酚；8-姜酚；10-姜酚；6-姜烯酚；定量模型

中图分类号：R286　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0253 - 2670(2022)23 - 7516 - 08

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2022.23.023

Rapid quality evaluation of *Zingiberis Rhizoma* based on near-infrared spectroscopy

ZHANG Zhen-yu[1], CHANG Xiang-wei[2], YAN Hui[1], YU Dai-xin[1], ZOU Dong-qian[1], ZHOU Gui-sheng[1], GUO Sheng[1], DUAN Jin-ao[1]

1. National and Local Collaborative Engineering Center of Chinese Medicinal Resources Industrialization and Formulae Innovative Medicine, and Jiangsu Collaborative Innovation Center of Chinese Medicinal Resources Industrialization, Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210023, China
2. School of Pharmacy, Anhui University of Chinese Medicine, Hefei 230012, China

Abstract: Objective　To establish a rapid qualitative method for evaluating the content of multi-index components quickly and non-destructively by using near infrared spectroscopy (NIRs), and improve the quality control level of *Zingiberis Rhizoma* from different geographical origins. **Methods**　An ultra performance liquid chromatography (UPLC) method was established to determine the contents of 6-gingerol, 8-gingerol, 10-gingerol and 6-shogaol in *Zingiberis Rhizoma*, which were adopted as the reference value. The NIRs of the samples from different geographical origins were collected. The different spectral pretreatment methods were compared and the best one was selected. Synergy interval-PLS was used to screen the characteristic spectral interval to obtain the best partial least squares regression (PLSR) model of each index component of *Zingiberis Rhizoma*. **Results**　The coefficient of determination for calibration (R^2_C) for the best PLSR models established for the quantitative determination of 6-gingerol, 8-gingerol, 10-gingerol, and 6-shogaol in *Zingiberis Rhizoma* was 0.973, 0.980, 0.979, and 0.938, respectively, while the

收稿日期：2022-07-12

基金项目：国家重点研发计划项目（2020YFC1712700）；财政部和农业农村部：国家现代农业产业技术体系资助（CARS-21）；江苏省“333高层次人才培养工程”；江苏省高校“青蓝工程”

作者简介：张振宇（1997—），硕士研究生，从事中药资源与鉴定研究。Tel: 15251766992　E-mail: 15251766992@163.com

***通信作者：**严　辉，教授，研究方向为中药资源与资源化学。Tel: (025)85811917　E-mail: yanhui@njucm.edu.cn

段金廒，教授，研究方向为中药资源化学与资源循环利用。Tel: (025)85811291　E-mail: dja@njucm.edu.cn

coefficient of determination for prediction (R^2_P) was 0.926, 0.920, 0.883, and 0.781, respectively. The values of residual predictive deviation (RPD) of the four final optimized PLSR models were greater than 2. The results suggested that the predicted values of NIR models and the measured values showed a good linear relation, indicating a great prediction ability of the models. **Conclusion** The established NIRs quantitative model could realize the rapid determination of the contents of 6-gingerol, 8-gingerol, 10-gingerol, and 6-gingerol in *Zingiberis Rhizoma*. This method is simple and fast, and the results are accurate and reliable, which can serve as a reference for rapid quality evaluation of *Zingiberis Rhizoma.*

Key words: *Zingiberis Rhizoma*; near infrared spectroscopy; 6-gingerol; 8-gingerol; 10-gingerol; 6-shogaol; quantitative model

干姜为姜科植物姜 *Zingiber officinale* Rosc.的干燥根茎，始载于《神农本草经》，被列为中品，味辛、温，具有温中散寒、回阳通脉、温肺化饮等功效[1]，临床上常用于治疗脘腹冷痛、呕吐泄泻、肢冷脉微、寒饮喘咳等症[2]。干姜富含姜辣素类、挥发油和二苯基庚烷类等多类型化学成分[3-4]，其中姜辣素是干姜主要的活性成分，主要包括 6-姜酚、8-姜酚、10-姜酚、6-姜烯酚和 8-姜烯酚等酚类成分[3]，以 6-姜酚的含量最高。现代研究表明，姜辣素类成分具有抗炎抗氧化、抗肿瘤、保肝利胆、神经保护和改善认知功能等作用[3,5-6]，为干姜发挥药效的主要物质基础[7-9]。

目前，大多数研究多采用 HPLC[10]、LC-MS[11]、GC[12]、GC-MS[13-14]等方法对姜中主要活性成分的含量进行测定。HPLC、UPLC、LC-MS 等现代常用的分析方法检测过程复杂繁琐，且成本较高，不适宜于大批量以及日常的快速检测。近年来，近红外光谱分析技术（near infrared spectroscopy，NIRs）以其高效、便捷，样品处理简单、无损检测、分析快速、无污染等特点[15]，成为目前发展最快和最具有应用前景的过程分析技术之一，已广泛应用于中药的成分含量预测[16-18]、产地判别[19-20]、真伪鉴别[21-22]及中药制剂生产过程的在线监测[23-24]等方面。但是利用近红外光谱分析技术同时对不同产地干姜中多种活性成分含量进行快速预测的研究还未见报道。

本研究以 6-姜酚、8-姜酚、10-姜酚和 6-姜烯酚为指标成分，建立同时测定不同产地干姜中该 4 个指标成分含量的 UPLC 方法，应用 NIRs 分析技术结合偏最小二乘回归法分别建立各成分的定量分析模型，实现对不同产地干姜中 4 个指标成分的快速、无损测定，为干姜药材质量的快速评价提供依据。

1 仪器与材料

1.1 仪器

Waters Acquity 超高液相色谱仪-光电二极管阵列检测器（UPLC-PDA，美国 Waters 公司）；Antaris™ II 型傅里叶变换近红外光谱仪，InGaAs 检测器，配备漫反射积分球附件、石英样品杯、Result 软件和 TQ Analyst 9.0 软件（美国 Thermo Fisher Scientific 公司）；FW80 型高速万能粉碎机（天津市泰斯特仪器有限公司）；KH-500DV 型超声波清洗器（昆山禾创超声仪器有限公司）；EPED 型超纯水系统（南京易普易达科技发展有限公司）；Sartorius BT125D 型电子分析天平（德国塞利多斯科学仪器有限公司）。

1.2 材料

新鲜生姜样品采收自 2020 年 10～12 月，样品信息见表 1。所有样品经由南京中医药大学严辉副教授鉴定姜科姜属植物姜 *Z. officinale* Rosc.的根茎。样品收集，统一洗净后于 60 ℃烘干，粉碎后过 3 号筛，干燥贮藏备用。

对照品 6-姜酚（批号 AF8111995）、8-姜酚（批号 AF20070715）、6-姜烯酚（批号 AF20050113）、10-姜酚（批号 AF20070716）均购自成都埃法生物科技有限公司，以上对照品质量分数均≥98%。实验用水为实验室超纯水系统自制纯水与超纯水；甲醇、乙腈、甲酸（色谱纯）均购自美国默克公司，甲醇（分析纯，批号 20190116）购自国药集团化学试剂有限公司。

表 1 干姜药材样品信息

Table 1 Information of *Zingiberis Rhizoma* samples

编号	产地	数量
1	四川省乐山市犍为县	5
2	四川省乐山市沐川县	5
3	云南省曲靖市罗平县	5
4	云南省曲靖市师宗县	5
5	云南省文山州文山市	5
6	广西壮族自治区百色市西林县	5
7	贵州省黔西南州兴义市	5
8	河南省焦作市博爱市	5
9	山东省潍坊市安丘市	5
10	山东省临沂市郯城县	5
11	江苏省徐州市新沂市	5

2 方法与结果

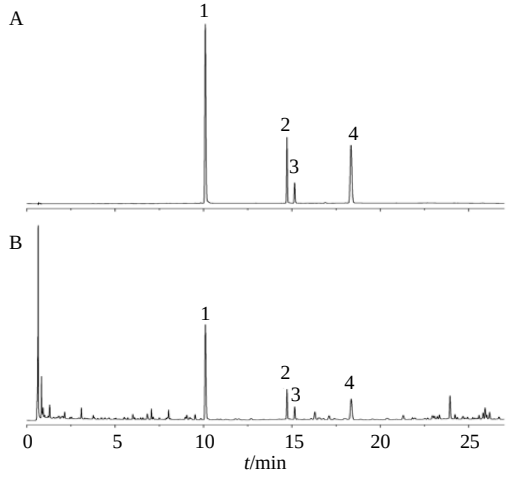
2.1 UPLC 法测定干姜中 4 种成分的含量

2.1.1 供试品溶液的制备 精密称取本品粉末（过 3 号筛）约 0.5 g，精密称定，置具塞锥形瓶中，加入 75%甲醇 20 mL，称定质量，超声处理 50 min，

用 75%甲醇补足减失的质量，摇匀，提取液经 13 000 rpm 条件下离心 10 min，上清液过 0.22 μm 的滤膜，取续滤液，即得供试品溶液。

2.1.2 对照品溶液的制备 称取 6-姜酚、8-姜酚、10-姜酚和 6-姜烯酚对照品适量，精密称定，加 75%甲醇溶解并稀释，制成质量浓度分别为 0.612、0.176、0.350、0.057 mg/mL 的混合对照品溶液。将混合对照品溶液逐级稀释成系列质量浓度，用于线性关系考察，不同质量浓度的混合对照品溶液经 0.22 μm 微孔滤膜滤过，4 ℃保存，备用。

2.1.3 液相色谱条件 采用 Waters ACQUITY™ UPLC BEH C18（100 mm×2.1 mm，1.7 μm）色谱柱，体积流量 0.4 mL/min，柱温 30 ℃，进样量 2 μL，检测波长 280 nm。流动相为 0.1%甲酸水（A）-乙腈（B）系统，梯度洗脱：0～8 min，5%～40% B；8～12 min，40% B；12～14 min，40%～56% B；14～19 min，56% B；19～25 min，56%～90% B；25～26 min，90% B。干姜药材和混合对照品液相色谱图如图 1 所示。



1-6-姜酚 2-8-姜酚 3-6-姜烯酚 4-10-姜酚
1-6-gingerol 2-8-gingerol 3-6-shogaol 4-10-gingerol

图 1 混合对照品 (A) 和干姜供试品 (B) UPLC 色谱图

Fig. 1 Representative HPLC chromatograms of standard solution (A) and *Zingiberis Rhizoma* sample solution (B)

2.1.4 线性关系考察 依次精密吸取各混合对照品溶液 2 μL，注入液相色谱仪中，测定峰面积，以对照品溶液质量浓度为横坐标（*X*），各色谱峰峰面积的积分值为纵坐标（*Y*），绘制标准曲线，计算标准曲线回归方程及相关系数（*r*）。4 种成分的线性回归方程和线性范围见表 2。

表 2 线性关系考察

Table 2 Results of linear relation investigation

成分	回归方程	*r*	线性范围/(μg·mL^{-1})
6-姜酚	Y=2 748 306 X−16 861	0.999	19.125～612.010
8-姜酚	Y=2 518 869 X−4 172	0.999	5.502～176.050
10-姜酚	Y=2 442 391 X−3 615	0.999	10.950～350.400
6-姜烯酚	Y=2 845 575 X−1 138	0.999	1.769～56.600

2.1.5 精密度试验 取同一对照品溶液，连续进样 6 次，进样量 2 μL，测定 6-姜酚、8-姜酚、6-姜烯酚和 10-姜酚的峰面积，计算得 RSD 值（n=6）分别为 0.18%、0.54%、0.92%和 0.20%，表明仪器精密度良好。

2.1.6 重复性试验 按照“2.1.1”项下方法平行制备 6 份供试品溶液，按照“2.1.3”项下色谱条件测定峰面积，结果 6-姜酚、8-姜酚、6-姜烯酚和 10-姜酚的 RSD 值（n=6）分别为 0.79%、1.81%、1.32%和 0.84%，表明该方法的重复性良好。

2.1.7 稳定性试验 取同一供试品溶液，分别于配制后 0、2、4、8、12、24 h 进行测定，进样量 2 μL，测定 6-姜酚、8-姜酚、6-姜烯酚和 10-姜酚的峰面积，其 RSD（n=6）分别为 0.33%、1.46%、0.65%和 0.58%，表明供试品溶液的稳定性良好。

2.1.8 加样回收率试验 精密称定已测定成分含量的干姜样品 6 份，每份 0.1 g，加入各对照品溶液适量，按“2.1.1”项下方法制备供试品溶液，按“2.1.3”项下色谱条件进样，测定各成分含量，计算各成分的回收率。结果显示，6-姜酚、8-姜酚、6-姜烯酚和 10-姜酚的平均回收率分别为 101.53%、102.25%、99.49%和 104.01%；RSD 分别为 1.11%、2.07%、1.85%和 2.87%，结果表明方法准确度良好。

2.1.9 样品测定 取各干姜样品，按“2.1.1”项下方法制备供试品溶液，按“2.1.3”项下色谱条件进样，测定峰面积，按标准曲线计算各样品中各成分的含量。

2.2 近红外光谱的获取

称取过 60 目筛的样品粉末于样品杯中，在室温条件下扫描获得原始光谱。仪器参数设置如下：扫描范围为 10 000～4000 cm^{-1}、分辨率为 8 cm^{-1}、累计扫描次数 32 次。为了提高收集的光谱数据的准确性，每个样品的光谱扫描 3 次，然后将平均光谱用于后续分析。55 批样品的原始近红外光谱图见图 2。

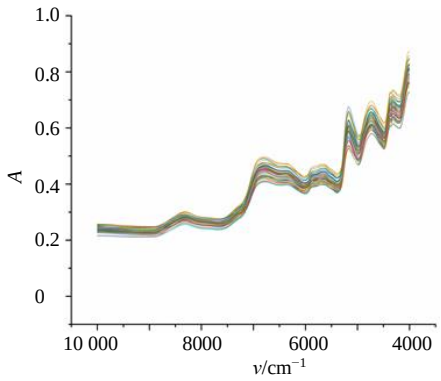


图 2 不同产地干姜药材的原始近红外光谱

Fig. 2 Raw NIRs of 55 *Zingiberis Rhizoma* samples

2.3 干姜中 4 种有效成分的定量模型的建立

偏最小二乘回归法（partial least squares regression，PLSR）是一种可用于构建近红外光谱数据校准模型的强大统计技术，可以在数据集降维的基础上探索自变量和因变量之间的关系[25]，此外课题组前期研究表明 PLSR 对于光谱建模具有出色的预测和推断能力[26-28]，本研究中采用 PLSR 建立波长为 10 000～4000 cm^{-1} 的干姜近红外光谱定量校正模型。模型拟合效果以校正决定系数 R^2_C（coefficients of determination for calibration）、7 折交叉验证法的交叉验证均方根误差（root mean squares error of cross-validation，RMSECV）、校正均方根误差（root mean square error of estimation，RMSEE）、预测决定系数（coefficients of determination for prediction，R^2p）和预测均方根误差（root mean square error of prediction，RMSEP）为评价指标。相关系数越大，均方根误差越小，所对应的模型拟合效果越好。为了使预测准确度标准化，并消除样本集不同而造成的影响，预测相对分析误差 [residual predictive deviation，RPD = SD/RMSEP] 作为综合指标被用于评价模型的预测能力，RPD 值越大，所对应的校正模型的预测性能越好[26]。

2.3.1 近红外光谱处理 为了降低样本分类带来的人为误差，将干姜样本按 2:1 随机分为校正集（calibration set）和预测集（prediction set），各有效成分的含量分布见表 3。55 个干姜样本中 37 样本组成校正集，18 个样本组成验证集。由于光散射、光路的长度、样品粉末的粒度等因素的影响，原始光谱包含着许多化学成分的信息的同时也包含着许多与供试样品性质无关的背景和系统噪音[29-30]。因此采取多种光谱预处理方法去除不代表实际目标化学成分的无关变量。采用标准正态变量变换（standard normal variate transformation，SNV）、多元散射校正（multiplicative scatter correction，MSC）、一阶导数（first derivative，1D）、二阶导数（second derivative，2D）、标准正态变量变换结合一阶导数（SNV＋1D）、标准正态变量变换结合二阶导数（SNV＋2D）、多元散射校正结合一阶导数（MSC＋1D）和多元散射校正结合二阶导数（MSC＋2D）等 8 种预处理方法对光谱进行预处理。其中 1D 和 2D 均使用 Savitzky-Golay 算法的 11 点平滑。光谱数据的预处理及建模分析在 TQ Analyst 9.0 中实现，图形的绘制在 Origin 2018 中实现。

比较了 8 种不同的预处理（MSC、SNV、1D、2D、MSC＋1D、MSC+2D、SNV＋1D 和 SNV＋2D）对于 PLSR 模型构建的影响，结果见表 4。对于 6-姜酚，最佳的预处理方法为 MSC＋1D，与文献报道的研究相符[31]，预处理后最佳 PLSR 定量模型的因子数为 6，R^2_C 和 R^2_P 分别为 0.976 和 0.903，RPD 为 2.779；8-姜酚的最佳预处理方法为 SNV＋2D，预处理后最佳 PLSR 定量模型的因子数为 4，R^2_C 和 R^2_P 分别为 0.958 和 0.903，RPD 为 2.917；10-姜酚的最佳预处理方法为 2D，预处理后最佳 PLSR 定量模型的因子数为 8，R^2_C 和 R^2_P 分别为 0.996 和 0.881，RPD 为 2.662；6-姜烯酚的最佳预处理方法为 2D，预处理后最佳 PLSR 定量模型的因子数为 6，R^2_C 和 R^2_P 分别为 0.957 和 0.657，RPD 为 2.040。在构建的 4 种成分的定量模型中，6-姜酚、8-姜酚和 10-姜酚的 R^2_C 均大于 0.95，R^2_P 均大于 0.88，模型构建效果良好；而 6-姜烯酚的 R^2_P 仅 0.657，模型效果较差。经过筛选后的最佳预处理方法获得的 PLSR 定量模型其 RPD 值均大于不经过预处理的原始光谱的定量模型，说明经过预处理后的近红外定量模型效果得到了明显的改善。

2.3.2 光谱区间优选 为了减少不相关变量造成的冗余性和共线性，并进一步提高校准模型的预测能力和稳定性，基于筛选出的最佳光谱预处理方法，使用联合区间偏最小二乘法（synergy interval-PLS，Si-PLS）从全波长中筛选特征光谱区间组合，特征光谱区间的筛选在 MATLAB R2017a 中实现。Si-PLS 的主要优点是使用图形显示以选择更好的子间隔并进行比较光谱波段模型与全光谱模型的预测性能[32]。

表 3　干姜样品中 4 种成分的含量分布

Table 3　Content distribution of four components in *Zingiberis Rhizoma* samples

成分	总样品集				校正集				预测集			
	n	质量分数/(mg·g^{-1})	平均值	方差	*n*	质量分数/(mg·g^{-1})	平均值	方差	*n*	质量分数/(mg·g^{-1})	平均值	方差
6-姜酚	55	9.383～36.004	19.064	6.340	37	9.383～36.004	19.563	6.995	18	9.583～24.249	18.037	4.734
8-姜酚	55	2.373～9.209	4.848	1.533	37	2.373～9.209	5.020	1.647	18	2.607～6.335	4.494	1.232
6-姜烯酚	55	0.738～4.449	1.523	0.656	37	0.738～4.449	1.572	0.760	18	0.826～2.150	1.421	0.356
10-姜酚	55	1.166～11.641	5.926	2.313	37	1.166～11.641	6.283	2.444	18	1.846～8.621	5.194	1.871

表 4　不同光谱预处理方法对模型的影响

Table 4　Effects of different spectra pretreatments on models

成分	预处理方法	因子数	R^2_C	RMSEC	RMSECV	R^2_P	RMSEP	RPD
6-姜酚	RAW	7	0.921	2.690	2.447	0.805	2.740	2.323
	MSC	9	0.968	1.720	3.100	0.850	2.880	2.210
	SNV	9	0.969	1.720	3.090	0.851	2.890	2.202
	1D	6	0.976	1.500	3.220	0.886	2.380	2.674
	2D	5	0.970	1.690	2.860	0.841	2.840	2.241
	MSC＋1D	6	0.976	1.490	2.920	0.903	2.290	2.779
	MSC＋2D	6	0.992	0.862	2.360	0.879	2.500	2.546
	SNV＋1D	6	0.977	1.490	2.920	0.903	2.300	2.767
	SNV＋2D	6	0.992	0.864	2.350	0.883	2.490	2.556
8-姜酚	RAW	5	0.768	1.040	1.350	0.380	1.390	1.108
	MSC	7	0.923	0.624	1.060	0.856	0.646	2.384
	SNV	7	0.923	0.625	1.070	0.855	0.650	2.369
	1D	5	0.956	0.478	0.892	0.896	0.539	2.857
	2D	4	0.950	0.509	0.779	0.895	0.540	2.852
	MSC＋1D	5	0.942	0.547	0.818	0.883	0.576	2.674
	MSC＋2D	6	0.988	0.256	0.713	0.889	0.558	2.760
	SNV＋1D	5	0.943	0.541	0.810	0.885	0.570	2.702
	SNV＋2D	4	0.958	0.467	0.714	0.903	0.528	2.917
10-姜酚	RAW	9	0.921	0.940	1.580	0.715	1.280	1.824
	MSC	8	0.927	0.904	1.500	0.734	1.270	1.839
	SNV	8	0.927	0.907	1.500	0.733	1.270	1.839
	1D	5	0.950	0.752	1.250	0.824	1.060	2.203
	2D	8	0.996	0.209	1.000	0.881	0.877	2.662
	MSC＋1D	5	0.950	0.752	1.160	0.824	1.070	2.182
	MSC＋2D	6	0.985	0.418	1.140	0.837	0.998	2.340
	SNV＋1D	5	0.952	0.741	1.160	0.833	1.040	2.245
	SNV＋2D	8	0.996	0.213	1.080	0.848	0.969	2.410
6-姜烯酚	RAW	8	0.918	0.297	0.297	0.289	0.528	1.252
	MSC	8	0.937	0.262	0.718	0.346	0.457	1.446
	SNV	8	0.937	0.262	0.720	0.342	0.459	1.440
	1D	8	0.973	0.173	0.537	0.580	0.384	1.721
	2D	6	0.957	0.217	0.542	0.657	0.324	2.040
	MSC＋1D	7	0.961	0.207	0.536	0.594	0.372	1.777
	MSC＋2D	5	0.940	0.256	0.494	0.607	0.334	1.979
	SNV＋1D	7	0.962	0.206	0.536	0.595	0.371	1.782
	SNV＋2D	5	0.940	0.256	0.494	0.605	0.335	1.973

本研究中，首先将预处理后的全光谱区域（经 SG 算法 11 点平滑后为 9 981.74～4 018.92 cm^{-1}）分成 20 个等距区间，并将每个光谱区间中的 2～4 个子区间进行组合，以评价其联合效果[26]。所有组合均通过交叉验证确定，RMSEP 最小的组合被视为最佳组合，根据筛选出的最佳光谱区间构建最佳 PLSR 定量模型，筛选出的特征区间范围和定量校正模型如图 3、4 所示。4 种成分的 PLSR 模型参数如表 5 所示，6-姜酚的最佳光谱联合区间为［5，17，20］，对应的波长范围为 8 789.95～8 492.97 cm^{-1}、5 206.86～4 913.73 cm^{-1} 和 4 312.05～4 018.92 cm^{-1}（图 3-A）；8-姜酚的最佳光谱联合区间为[15，18，20]，对应的波长范围为 5 804.68～5 511.56 cm^{-1}、4 909.88～4 616.75 cm^{-1} 和 4 312.05～4 018.92 cm^{-1}（图 3-B）；10-姜酚的最佳光谱联合区间为［13，20］，对应的波长范围为 6 402.51～6 105.53 cm^{-1} 和 4 312.05～4 018.92 cm^{-1}（图 3-C）；6-姜烯酚的最佳光谱联合区间[17、19]，对应的波长范围为 5 206.86～4 913.73 cm^{-1} 和 4 612.89～4 315.91 cm^{-1}（图 3-D）。6-姜酚、8-姜酚和 10-姜酚这 3 种姜酚类成分选定的

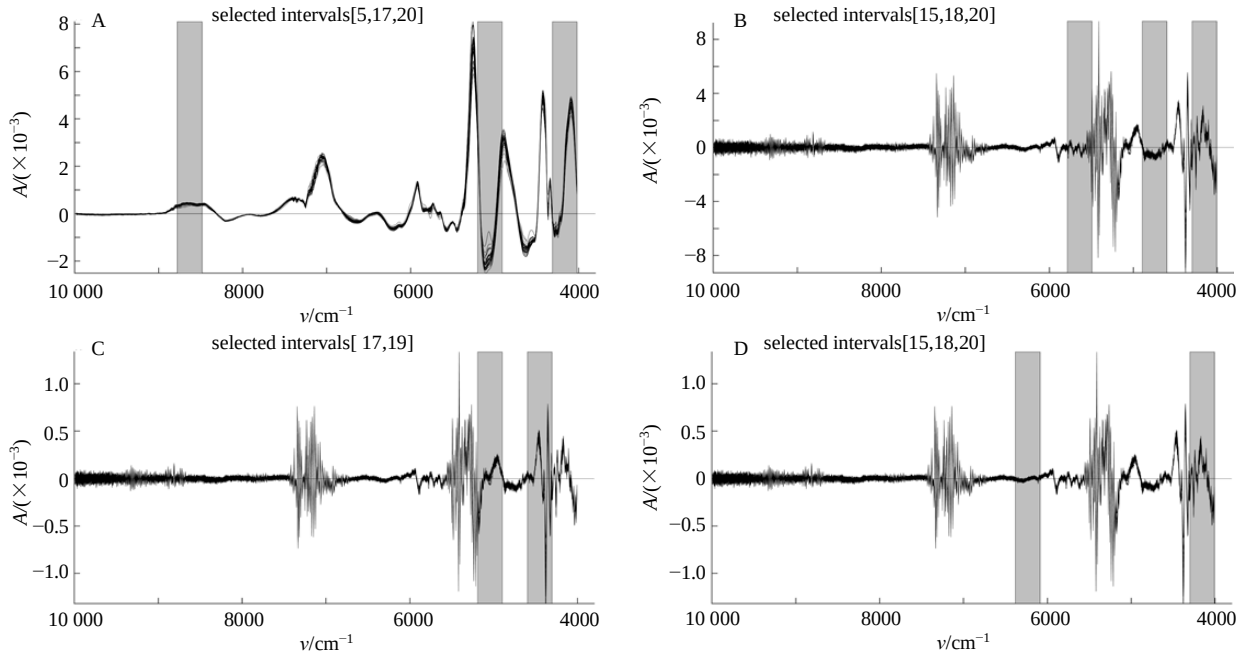


图 3　Si-PLS 筛选的最佳波长区间

Fig. 3　Optimal characteristic wavebands selected by Si-PLS

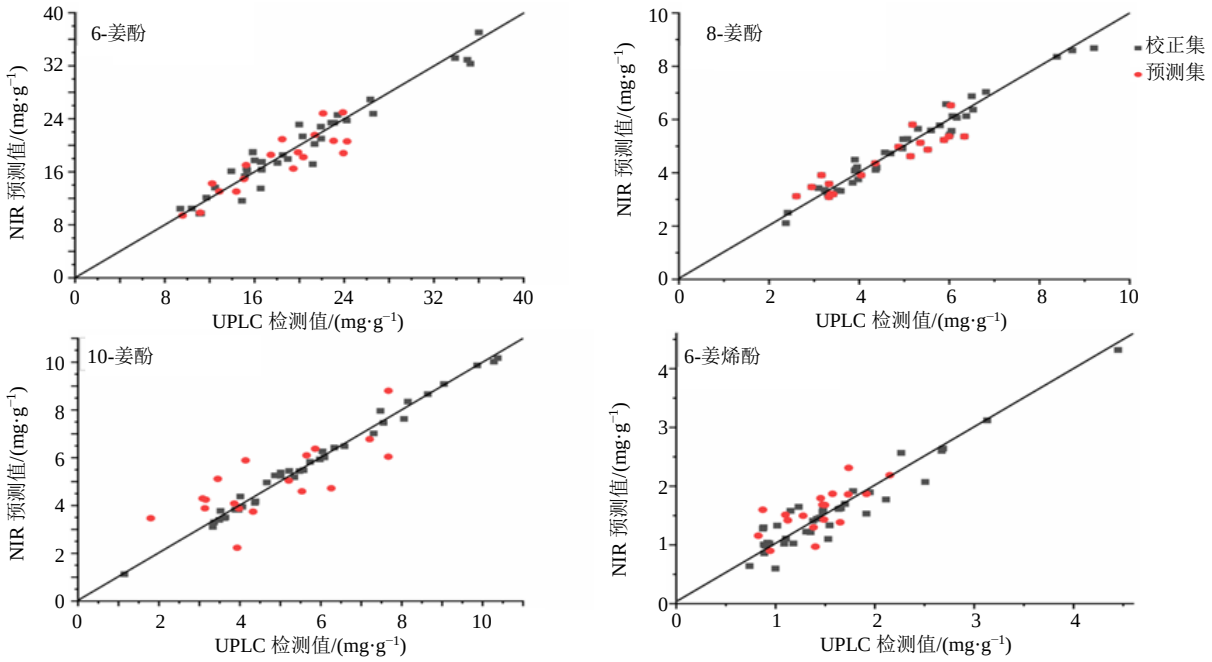


图 4　UPLC 检测值与近红外模型预测值相关性图

Fig. 4　Correlation of UPLC measured value and NIRs predicted value

光谱区间的共同特征是都包括 4 312.05～4 018.92 cm^{-1} 的波长范围，提示其可能是确定干姜中姜酚类成分含量的重要吸收波长范围。在相同的光谱预处理方法下，使用选定的最佳光谱区间优化后的 PLSR 模型具有更高的 R^2_P 和 RPD 值，以及更低的 RMSEP，其中 6-姜烯酚定量模型的 R^2_P 由原来的 0.657 提升至 0.781，得到了较大的改善，表明相比于全波长构建的定量模型，这些优化后的模型效果更好更可靠，且最终优化模型的 RPD 值均大于 2，表明所建立的定量模型具有良好的预测精度。

表 5 基于选定光谱区间组合和预处理方法的 PLSR 模型效果

Table 5 Performance of optimized PLSR models based on selected spectral intervals combinations and pretreated methods

成分	预处理方法	区间	波长范围/cm^{-1}	LV	R^2_C	RMSEC	RMSECV	R^2_P	RMSEP	RPD
6-姜酚	MSC＋1D	[5, 17, 20]	8 789.95～8 492.97, 5 206.86～4 913.73, 4 312.05～4 018.92	6	0.973	1.580	2.640	0.926	1.960	3.247
8-姜酚	SNV＋2D	[15, 18, 20]	5 804.68～5 511.56, 4 909.88～4 616.75, 4 312.05～4 018.92	6	0.980	0.326	0.613	0.920	0.489	3.149
10-姜酚	2D	[13, 20]	6 402.51～6 105.53, 4 312.05～4 018.92	7	0.979	0.493	0.891	0.883	0.863	2.706
6-姜烯酚	2D	[17, 19]	5 206.86～4 913.73, 4 612.89～4 315.91	8	0.938	0.259	0.688	0.781	0.301	2.196

3 讨论

本研究采用 UPLC 对不同产地干姜药材中 6-姜酚、8-姜酚、10-姜酚和 6-姜烯酚的含量进行了测定，通过比较 8 种不同的预处理方法筛选出最佳的光谱预处理方法，并采用 Si-PLS 优选出最佳的光谱区间组合，建立了 6-姜酚、8-姜酚、10-姜酚和 6-姜烯酚最佳的 PLSR 定量模型。6-姜酚、8-姜酚、10-姜酚的 R^2_P 分别为 0.926、0.920、0.883，表明最终优化的 PLSR 模型具有良好的预测性能，预测结果与真实值接近，虽然 6-姜烯酚的模型预测效果稍差，但也达到了 0.781。表明近红外光谱结合 PLSR 法能够对干姜中 4 种姜辣素类成分进行很好的预测，是一种能够快速对干姜进行快速质量评价的检测方法。

干姜为传统药食两用药材，现行《中国药典》2020 年版规定的干姜指标性成分仅有 6-姜酚 1 个成分，无法全面客观的评价干姜的品质，且常规的薄层色谱法、液相色谱法既费时又费力。与传统繁琐、耗时的化学方法相比，近红外光谱技术具有样品预处理简单、快速无损、结果准确可靠等优点，本研究建立的多种成分的干姜近红外含量预测模型，弥补了干姜药材质量控制指标较为单一的情况，可作为进一步对干姜药材质量评估的基础，并为农产品、医药和食品的质量分析提供有益参考。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

[1] 佚名. 神农本草经 [M]. 尚志钧, 校注. 北京: 学苑出版社, 2008: 153-154.

[2] 中国药典 [S]. 一部. 2020: 15-16.

[3] 孙凤娇, 李振麟, 钱士辉, 等. 干姜化学成分和药理作用研究进展 [J]. 中国野生植物资源, 2015, 34(3): 34-37.

[4] Liu Y, Liu J C, Zhang Y Q. Research progress on chemical constituents of *Zingiber officinale* roscoe [J]. *Biomed Res Int*, 2019, 2019: 5370823.

[5] Zhang M M, Zhao R, Wang D, *et al*. Ginger (*Zingiber officinale* Rosc.) and its bioactive components are potential resources for health beneficial agents [J]. *Phytother Res*, 2021, 35(2): 711-742.

[6] Li X, Ao M Y, Zhang C L, *et al*. Zingiberis rhizoma recens: A review of its traditional uses, phytochemistry, pharmacology, and toxicology [J]. *Evid Based Complement Alternat Med*, 2021, 2021: 6668990.

[7] 纪彬. 生姜、干姜、炮姜药效物质初步研究 [D]. 郑州: 河南中医药大学, 2011.

[8] 王桁杰. 干姜对寒饮蕴肺证大鼠的影响及组织分布的研究 [D]. 郑州: 河南中医药大学, 2016.

[9] 渠柳, 杨淑, 马开, 等. 基于脾胃虚寒模型的生姜、干姜、炮姜姜辣素部位组织分布与归经的相关性研究 [J]. 世界中医药, 2020, 15(21): 3199-3222.

[10] 李鹏辉, 吴啟南, 严辉, 等. 基于多元功效成分的干姜干燥方法研究 [J]. 中草药, 2018, 49(18): 4293-4301.

[11] 梁娜, 桑亚新, 周妍, 等. HPLC-ESI-Q-TOF-MS/MS 法分析干姜中的姜辣素类化合物 [J]. 食品工业科技, 2018, 39(9): 252-256.

[12] 张卫明, 姜洪芳, 张玖. 不同居群生姜呈香部位的气相色谱指纹图谱研究 [J]. 中国野生植物资源, 2003, 22(5): 53-55.

[13] 谢常珑. 干姜和炮姜挥发油中致香成分的 GC-MS 分析 [J]. 安徽农业科学, 2016, 44(30): 77-79.

[14] 龙全江, 金欣, 李文涛. 不同加工法干姜片制炮姜、姜炭中挥发油成分 GC-MS 分析 [J]. 现代中药研究与实践, 2017, 31(5): 34-36.

[15] 战皓, 柳梦婷, 方婧, 等. 近红外分析技术在中药鉴定和含量测定中的应用研究进展 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2015, 21(12): 231-235.

[16] 解育静, 张家楠, 朱冬宁, 等. 肉桂中 4 种成分近红外定量分析模型的建立 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2020, 26(2): 119-123.

[17] 张佳欢, 罗云云, 杜伟锋, 等. 薏苡仁近红外光谱快速定性定量模型的建立 [J]. 时珍国医国药, 2019, 30(6): 1325-1327.

[18] 雷晓晴, 王秀丽, 李耿, 等. 近红外光谱法快速测定当归中 7 种成分的含量 [J]. 中草药, 2019, 50(16): 3947-3954.

[19] Xu L, Sun W, Wu C, *et al*. Discrimination of trichosanthis fructus from different geographical origins using near infrared spectroscopy coupled with chemometric techniques [J]. *Molecules*, 2019, 24(8): 1550.

[20] 孙岚萍, 顾志荣, 马转霞, 等. 不同产地麦冬的近红外光谱鉴别分析 [J]. 时珍国医国药, 2020, 31(11): 2675-2677.

[21] Li T, Su C. Authenticity identification and classification of *Rhodiola* species in traditional Tibetan medicine based on Fourier transform near-infrared spectroscopy and chemometrics analysis [J]. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 2018, 204: 131-140.

[22] 高鸿彬, 宋洪杰. 甘草及其伪品刺果甘草的近红外光谱法快速无损鉴别 [J]. 时珍国医国药, 2021, 32(1): 97-99.

[23] Yang Y, Wang L, Wu Y J, *et al*. On-line monitoring of extraction process of *Flos* Lonicerae Japonicae using near infrared spectroscopy combined with synergy interval PLS and genetic algorithm [J]. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 2017, 182: 73-80.

[24] 陈蓓, 郑恩让, 郭拓. 多种光谱变量筛选算法在红参提取近红外建模中的应用 [J]. 光谱学与光谱分析, 2021, 41(8): 2443-2449.

[25] Shi H T, Yu P Q. Comparison of grating-based near-infrared (NIR) and Fourier transform mid-infrared (ATR-FT/MIR) spectroscopy based on spectral preprocessing and wavelength selection for the determination of crude protein and moisture content in wheat [J]. *Food Control*, 2017, 82: 57-65.

[26] Chang X W, Wei D D, Su S L, *et al*. An integrated strategy for rapid discovery and prediction of nucleobases, nucleosides and amino acids as quality markers in different flowering stages of *Flos* Chrysanthemi using UPLC-MS/MS and FT-NIR coupled with multivariate statistical analysis [J]. *Microchem J*, 2020, 153: 104500.

[27] Yan H, Pu Z J, Wang Y J, *et al*. Rapid qualitative identification and quantitative analysis of *Flos* Mume based on Fourier transform near infrared spectroscopy [J]. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 2021, 249: 119344.

[28] Zhang Z Y, Wang Y J, Yan H, *et al*. Rapid geographical origin identification and quality assessment of angelicae sinensis *Radix* by FT-NIR spectroscopy [J]. *J Anal Methods Chem*, 2021, 2021: 8875876.

[29] Lei M, Chen L, Huang B S, *et al*. Determination of magnesium oxide content in mineral medicine talcum using near-infrared spectroscopy integrated with support vector machine [J]. *Appl Spectrosc*, 2017, 71(11): 2427-2436.

[30] Shawky E, Selim D A. NIR spectroscopy-multivariate analysis for discrimination and bioactive compounds prediction of different *Citrus* species peels [J]. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 2019, 219: 1-7.

[31] 范剑, 臧恒昌. 近红外光谱法快速测定干姜中 6-姜酚的含量 [J]. 食品与药品, 2017, 19(4): 256-259.

[32] Sampaio P S, Soares A, Castanho A, *et al*. Optimization of rice amylose determination by NIR-spectroscopy using PLS chemometrics algorithms[J]. *Food Chem*, 2018, 242: 196-204.

[责任编辑 时圣明]