

基于近红外光谱分析技术对不同蒸制程度天麻的质量评价研究

王彬¹, 董佳佳^{1,2*}, 申柯¹, 李昱¹, 李铭轩¹, 张玖捌¹, 张云飞¹, 王俊蓉¹, 梅茜¹, 毛春芹¹, 陆兔林^{1*}

1. 南京中医药大学药学院, 江苏 南京 210023

2. 南京中医药大学江苏省中药炮制重点实验室 国家教育部中药炮制规范化及标准化工程研究中心, 江苏 南京 210023

摘要: **目的** 探讨近红外光谱 (near infrared spectroscopy, NIRS) 技术在天麻 *Gastrodia elata* 质量评价中的应用, 通过对不同蒸制程度的天麻进行判别分析, 进一步构建天麻有效成分含量预测模型, 为天麻质量评价提供新方法。 **方法** 建立天麻中天麻素 (gastrodin, GAS)、对羟基苯甲醇 (p-hydroxybenzyl alcohol, HBA)、巴利森苷 B (parishin B, PB)、巴利森苷 C (parishin C, PC)、巴利森苷 A (parishin A, PA) 含量测定的高效液相色谱法, 并以其测定值为参比。采集天麻样品的 NIRS, 结合线性判别分析 (linear discriminant analysis, LDA) 算法, 建立不同蒸制时间的天麻定性判别模型。选择偏最小二乘法 (partial least squares, PLS) 等化学计量学方法建立有效成分的测定值与 NIRS 的定量校正模型, 对建模过程的各个阶段进行优化, 构建天麻各有效成分的最优 PLS 定量模型。 **结果** 基于 LDA 算法建立的天麻蒸制程度的定性判别模型准确度达到 96.2%, 混淆矩阵图与接收器工作特性 (receiver operating characteristic, ROC) 曲线评价模型的预测性能良好; 天麻近红外原始光谱经标准正态变换 (standard normal variate, SNV) 或平滑法 (savitzky-golay, SG) 预处理后, 以竞争性自适应重加权抽样-偏最小二乘法 (competitive adaptive reweighted sampling-partial least squares, CARS-PLS) 构建的定量模型准确度较高, 建立的 GAS、HBA、PB、PC、PA 最佳 PLS 定量模型的校正决定系数 (R^2c) 分别为 0.975 3、0.986 4、0.970 0、0.963 6、0.965 9, 预测决定系数 (R^2p) 分别为 0.970 4、0.984 0、0.977 9、0.978 6、0.985 5, 5 个定量模型的预测偏差 (residual prediction deviation, RPD) 均大于 6。表明 NIRS 定量模型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** 所建立的天麻近红外 LDA 定性和 CARS-PLS 定量模型准确、可靠, 可实现天麻蒸制程度的定性鉴别以及 GAS、HBA、PB、PC、PA 5 个有效成分含量的快速定量分析, 为天麻的质量评价与控制提供新的参考。

关键词: 天麻; 蒸制; 近红外光谱; 化学计量学; 质量评价; 天麻素; 对羟基苯甲醇; 巴利森苷 B; 巴利森苷 C; 巴利森苷 A

中图分类号: R286.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2025)03-0975-12

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2025.03.022

Research on quality evaluation of *Gastrodiae Rhizoma* with different steaming degrees based on near infrared spectroscopy technology

WANG Bin¹, DONG Jiajia^{1,2}, SHEN Ke¹, LI Yu¹, LI Mingxuan¹, ZHANG Jiuba¹, ZHANG Yunfei¹, WANG Junrong¹, MEI Xi¹, MAO Chunqin¹, LU Tulin¹

1. College of Pharmacy, Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210023, China

2. Nanjing University of Chinese Medicine Jiangsu Key Laboratory of Chinese Medicine Processing, Engineering Center of State Ministry of Education for Standardization of Chinese Medicine Processing, Nanjing 210023, China

Abstract Objective To explore the application of near infrared spectroscopy (NIRS) technology in the quality evaluation of Tianma (*Gastrodiae Rhizoma*), a qualitative analysis was conducted to distinguish the degree of steaming of *Gastrodiae Rhizoma*. Furthermore, a prediction model was established to determine the contents of active components, aiming to provide a new method for quality evaluation of *Gastrodiae Rhizoma*. **Methods** A high-performance liquid chromatography (HPLC) method was established to measure the contents of gastrodin (GAS), p-hydroxybenzyl alcohol (HBA), parishin B (PB), parishin C (PC) and parishin A (PA) in *Gastrodiae Rhizoma*, which were used as the reference value. The near infrared spectroscopy of *Gastrodiae Rhizoma* with different degrees of

收稿日期: 2024-09-02

基金项目: 特色炮制技术规律发掘——煨制 (GZY-KJS-2022-050); 江苏省研究生科研创新计划项目 (KYCX23-2023)

作者简介: 王彬, 硕士研究生, 研究方向为中药炮制及中药饮片质量标准研究。Tel: 13270085836 E-mail: 1062807830@qq.com

*通信作者: 董佳佳, 博士, 讲师, 主要从事中药炮制和中药体内过程研究。Tel: 18061677670 E-mail: dongjiajia300512@njucm.edu.cn

陆兔林, 博士, 教授, 从事中药炮制及中药饮片质量标准研究。Tel: 13951636763 E-mail: ltl2021@njucm.edu.cn

steaming were collected. Linear discriminant analysis (LDA) was used to establish the discrimination model of the degree of steaming of *Gastrodiae Rhizoma*. The quantitative calibration model between the near infrared spectrum and the contents of active components to be measured was established by partial least squares (PLS) and other chemometrics methods. Each part of the modeling process was optimized respectively to construct the optimal PLS quantitative model for the active ingredients of *Gastrodiae Rhizoma*. **Results** The accuracy of the discrimination model based on LDA algorithm reached 96.2%, and the performance of model evaluated by the confusion matrix diagram and ROC curve was good. After pretreatment by standard normal variate (SNV) or Savitzky-Golay (SG), the quantitative analysis model constructed by competitive adaptive reweighted sampling - partial least squares regression (competitive adaptive reweighted sampling-partial least squares, CARS-PLS) had high accuracy. The correction determination coefficient (R^2c) of GAS, HBA, PB, PC and PA models was 0.975 3, 0.986 4, 0.970 0, 0.963 6, and 0.965 9; The prediction determination coefficient (R^2p) was 0.970 4, 0.984 0, 0.977 9, 0.978 6, and 0.985 5. The residual prediction deviation (RPD) values for all five quantitative models exceeded 6. The predicted values of NIRS models and the measured values of HPLC showed a good linear relation, which presented a great prediction ability of the models. **Conclusion** The established NIR-LDA qualitative model and CARS-PLS quantitative model were accurate and reliable, effectively identifying the steaming degree of *Gastrodiae Rhizoma* and nondestructively determining the contents of active components. These findings provide a novel reference for quality evaluation and control during the process of *Gastrodiae Rhizoma*.

Key words: *Gastrodia elata* Bl.; steaming; near infrared spectroscopy; chemometrics; quality evaluation; gastrodin; *p*-hydroxybenzyl alcohol; parishin B; parishin C; parishin A

天麻 *Gastrodia elata* Bl. 为兰科天麻属真菌营养型多年生草本植物，以加工后的干燥块茎入药，具有息风止痉、平抑肝阳、祛风通络的功效。天麻是传统药食两用品种，2023 年 11 月正式被国家市场监督管理总局纳入按照传统既是食品又是中药材的物质目录，其广泛应用于医药、保健品和滋补食品领域，具有较高的研究价值^[1]。天麻中主要含有酚类、多糖、有机酸类等多种化学成分，通常天麻素（gastrodin，GAS）和对羟基苯甲醇（*p*-hydroxybenzyl alcohol，HBA）等酚类化合物被认为是天麻的主要成分，然而近年的研究表明，由 GAS 及其衍生物与柠檬酸聚合而成的巴利森苷类成分[巴利森苷 B（parishin B，PB）、巴利森苷 C（parishin C，PC）、巴利森苷 A（parishin A，PA）]不仅含量高，并具有改善记忆、抗抑郁等中枢神经系统作用，也是天麻中重要的化学成分^[2]。

天麻的常见加工炮制方法为蒸制，蒸制能够抑制天麻中水解酶的活性，减少酶对 GAS 等成分的分解，提高有效成分的含量^[3]。通过文献调研和研究，发现蒸制时间对天麻的外观性状和有效成分含量影响较大。蒸制时间过短，未蒸透导致天麻切面残留白心，未达到《中国药典》2020 年版所要求的无白心，同时体内酶解过程仍在继续，有效成分继续被分解，使得含量降低；蒸制时间过长导致天麻切面颜色过深，外形肥大，变软渗汁，活性成分流失，导致天麻内的淀粉液化和可溶性固形物含量下降^[4]，从而影响其功效发挥。因此，适宜的蒸制程度是保

证天麻质量的关键。

目前天麻质量评价方法主要有液相色谱法、液质联用色谱法、薄层色谱法等，此类方法虽然准确，但样品前处理复杂，耗时耗力，操作繁琐复杂，需各种有机试剂。近红外光谱（near infrared spectroscopy，NIRS）技术是近年来分析化学领域发展较为迅速的光谱分析方法，具有快速、高效、无污染、取样简单以及无损等优点^[5]，此外仪器操作简单，检测灵敏度高、时间短，可实现在线同步检测、多组分同时检测等优势，因此在中药等复杂样品的快速定量分析^[5-6]、定性鉴别^[7]、过程监测^[8-9]等方面得到广泛的应用。目前已有研究将 NIRS 结合化学计量学法应用于天麻中有效成分含量的测定^[10-11]，但是将 NIRS 应用于天麻蒸制程度识别及不同蒸制程度天麻有效成分含量测定的研究较为少见。

本研究测定 15 批共 105 份不同蒸制程度天麻样品中 GAS、HBA、PB、PC、PA 5 个有效成分的含量，同时采集天麻的 NIRS 图，结合 LDA 及 PLS 算法建立天麻样品蒸制程度的判别模型和有效成分含量的预测模型，将蒸制程度、性状、有效成分等相关联，多指标全面综合的进行天麻的质量评价。

1 材料与材料

1.1 仪器

Antaris II 型傅里叶变换近红外光谱仪（美国 Thermo Fisher 公司，配有 TQ Analyst 8.0 光谱分析软件以及石英样品杯）；Agilent 1260 型高效液相色谱

谱仪(美国 Agilent 公司); HL-250 型高速多功能粉碎机(上海塞耐机械有限公司); KQ-500B 型超声波清洗机(昆山市超声仪器有限公司); DHG-9140A 型电热恒温鼓风干燥箱(上海精宏实验设备有限公司); FA1104N 型万分之一分析天平(上海菁海仪器有限公司); MS-105DU 型十万分之一分析天平(瑞士梅特勒-托利多公司); TGL-16GB 型高速台式离心机(上海安亭科学仪器厂)。

1.2 材料

15 批不同产地的鲜天麻(500±50) g, 经南京中医药大学药学院陈建伟教授鉴定为兰科植物天麻 *G. elata* Bl. 的新鲜块茎, 具体样品信息见表 1。

表 1 15 批次天麻样品信息

Table 1 Information of 15 batches of *Gastrodiae Rhizoma* samples

编号	产地	批号
1	贵州	GZ230601
2	贵州	GZ230603
3	贵州	GZ230605
4	贵州	GZ230608
5	贵州	GZ230610
6	安徽	AH230601
7	安徽	AH230605
8	安徽	AH230608
9	云南	YN230602
10	云南	YN230604
11	云南	YN230607
12	陕西	SX230602
13	陕西	SX230607
14	湖北	HB230601
15	湖北	HB230605

对照品 GAS (批号 PRF20092842, 质量分数≥98%)、HBA (批号 PRF21120741, 质量分数≥98%)、PA (批号 PRF20091710, 质量分数≥98%)、PB (批号 PRF21030907, 质量分数≥98%) 均购自成都普瑞法科技发展有限公司; PC (批号 DSTDB006501, 质量分数≥98%) 购自成都德思特生物技术有限公司; 乙腈、甲醇、磷酸为色谱纯, 水为超纯水, 其他试剂均为分析纯。

2 方法与结果

2.1 样品处理

取 15 批次鲜天麻, 同一批次的新鲜天麻放置到同一蒸锅里, 在 100 °C 饱和水蒸气下蒸 24 min, 每隔 4 min 取出天麻, 每批天麻得到 7 组样品, 共 105 个样品。将取出后的天麻冷却至室温, 纵切成

约 2 mm 的薄片, 在 60 °C 烘箱中干燥 7 h。检测之前, 所有的天麻样品都被粉碎成粉末, 过四号筛, 存储在干燥、密封的黑暗环境中。

2.2 有效成分定量测定

2.2.1 对照品溶液的制备 精密称取 GAS、HBA、PB、PC、PA 对照品适量, 置于同一容量瓶中, 加 10% 甲醇溶解并稀释至刻度, 配制成含 42.54 μg/mL GAS、45.96 μg/mL HBA、230.30 μg/mL PB、46.96 μg/mL PC、414.40 μg/mL PA 的混合对照品溶液, 备用。

2.2.2 供试品溶液的制备 取“2.1”项天麻粉末(过四号筛)约 0.5 g, 精密称定, 置具塞锥形瓶中, 精密加入 50% 乙醇溶液 25 mL, 称定质量, 超声处理(功率 500 W、频率 40 kHz) 30 min, 放置至室温, 再称定质量, 用 50% 乙醇溶液补足减失的质量, 摇匀, 滤过, 取续滤液, 12 000 r/min 离心 10 min, 上清液经 0.22 μm 微孔滤膜滤过, 取续滤液, 即得供试品溶液。

2.2.3 色谱条件 色谱柱为 HEDERA C₁₈ K 色谱柱(250 mm×4.6 mm, 5 μm), 流动相为 0.05% 磷酸水溶液(A)-乙腈(B), 梯度洗脱(0~2 min, 5%~8% B; 2~22 min, 8%~10% B; 22~27 min, 10%~12% B; 27~35 min, 12%~18% B; 35~50 min, 18% B; 50~55 min, 18%~5% B); 体积流量 0.8 mL/min, 柱温 30 °C, 进样量 10 μL。检测波长为 220 nm。对照品和供试品色谱图见图 1。

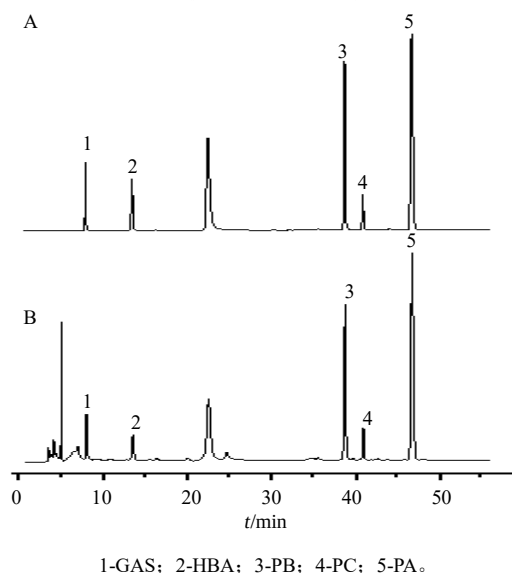


图 1 混合对照品 (A) 和供试品 (B) HPLC 图
Fig. 1 HPLC chromatograms of reference (A) and *Gastrodiae Rhizoma* (B)

2.2.4 线性关系考察 取“2.2.1”项下混合对照品溶液，用 10% 甲醇倍比稀释系列混合对照品溶液，按“2.2.3”项下色谱条件分别进样测定，记录峰面积。以色谱峰面积为纵坐标（Y），各对照品质量浓

度为横坐标（X）绘制标准曲线，进行线性回归。结果显示，各待测成分在其质量浓度范围内与对应峰面积的线性关系均良好（ R^2 值均大于 0.999 0），见表 2。

表 2 线性关系考察结果

Table 2 Result of linearity relationship

待测成分	回归方程	R^2	线性范围/（ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ）
GAS	$Y=7.499\ 0\ X+2.117\ 4$	0.999\ 9	1.33~42.54
HBA	$Y=10.296\ 0\ X+4.041\ 3$	0.999\ 9	1.43~45.96
PB	$Y=5.619\ 9\ X+4.939\ 1$	1.000\ 0	7.20~230.30
PC	$Y=5.370\ 2\ X+2.435\ 6$	0.999\ 9	1.47~46.96
PA	$Y=6.211\ 7\ X+4.768\ 4$	1.000\ 0	12.95~414.40

2.2.5 精密度考察 取“2.2.1”项下混合对照品溶液，按“2.2.3”项下色谱条件连续进样测定 6 次，记录峰面积。结果显示，GAS、HBA、PB、PC、PA 峰面积的 RSD 值分别为 0.11%、0.07%、0.15%、0.36%、0.07%，表明仪器精密度良好。

2.2.6 稳定性考察 取同一批天麻粉末，按“2.2.2”项下方法制备供试品溶液，于室温下密闭放置 0、2、4、8、12、24 h 时按“2.2.3”项下色谱条件进样测定，记录峰面积。结果显示，GAS、HBA、PB、PC、PA 峰面积的 RSD 值分别为 0.67%、0.22%、0.74%、0.40%、0.27%，表明仪器稳定性良好。

2.2.7 重复性考察 取同一批天麻粉末，平行 6 份，精密称定，分别按“2.2.2”项下方法制备供试品溶液，再按“2.2.3”项下色谱条件进样测定，记录峰面积并计算各成分的含量。结果显示，GAS、HBA、PB、PC、PA 质量分数的 RSD 值分别为 0.99%、0.80%、0.80%、0.64%、0.56%，表明方法重复性良好。

2.2.8 加样回收率考察 取已测定 5 种成分含量的天麻粉末，每份 0.25 g，共 6 份，精密称定，分别精密加入一定量的混合对照品溶液，按“2.2.2”项下方法制备供试品溶液，再按“2.2.3”项下色谱条件进样测定，记录峰面积并计算各成分的含量。结果显示，GAS、HBA、PB、PC、PA 的平均加样回收率分别为 101.89%、104.66%、100.50%、95.92%、94.15%，RSD 值分别为 0.62%、0.73%、1.88%、2.50%、0.22%。

2.2.9 含量测定 取各样品，按“2.2.2”项下方法制备成供试品溶液，再按“2.2.3”项下色谱条件进样测定，记录峰面积并计算各成分的含量，比较同一时间下各批次天麻成分含量的平均值，结果见图 2。

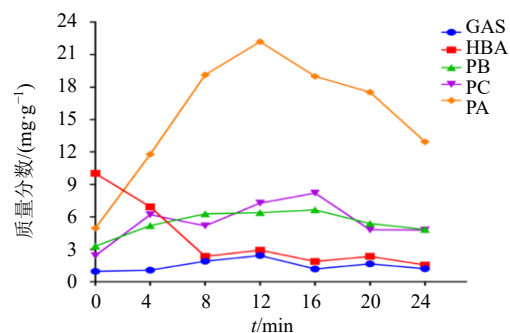


图 2 不同蒸制时间天麻有效成分平均含量

Fig. 2 Content of effective components of *Gastrodiae Rhizoma* with different steaming degrees

2.3 NIRS 光谱采集

将天麻粉末倒入石英样品杯中，使粉末覆盖石英杯底部，高度 2~3 cm，轻微压制以获得均匀并且相似的填充密度。在漫反射模式下，使用傅里叶变换近红外光谱仪，扫描并采集天麻粉末的 NIRS 光谱信号。设定光谱采集范围为 12 000~4 000 cm^{-1} ，分辨率为 16 cm^{-1} ，每个光谱扫描 32 次。每个批次样品平行测定 3 次，取平均光谱进行后续分析。105 份天麻样品的原始 NIRS 光谱见图 3。

2.4 天麻蒸制程度判别分析模型建立与评价

随着蒸制时间的增加，天麻的性状逐渐发生了变化，切面的白心面积逐渐减小，颜色逐渐变深，角质样程度逐渐增加。根据天麻样品的外观性状将其分为 4 类（A、B、C、D），具体分类情况见表 3。

将天麻原始 NIRS 数据导入 Matlab R2023b，基于 LDA 算法从多变量数据中提取主要信息构建模型对不同蒸制程度的天麻样品进行判别，采用留出法验证将 105 个样品随机划分为训练集和验证集 2 个部分，最终 LDA 模型的准确度为 96.2%。

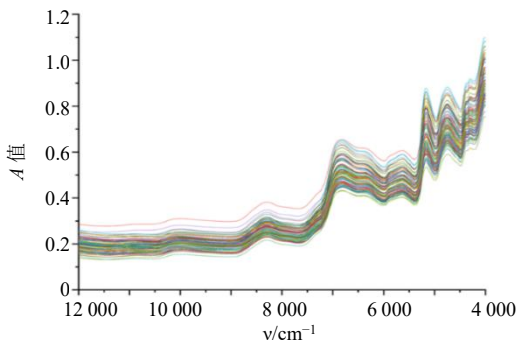


图 3 105 份天麻样品的近红外原始光谱图
Fig. 3 Raw spectra of 105 batches of *Gastrodiae Rhizoma* samples

随后进一步评价 LDA 模型的判别结果,采用混淆矩阵图直观的反映模型分类性能,使用真正率 (true positive rate, TPR)、假负率 (false negative rate, FNR)、正预测值 (positive predictive value, PPV)、假发现率 (false discovery rate, FDR) 来评价模型的预测能力,其中, TP 代表真实类别是正类,预测结果也是正类; FN 代表真实类别是正类,预测结果却是负类; FP 代表预测结果是正类,真实类别是负类。并且使用 ROC 曲线下的面积 AUC (area under ROC curve) 评价模型的泛化能力。一般来说,TPR、PPV 的值越高, FNR、FDR 的值越低, AUC 越大,表明模型 的分类性能越好^[12]。评价结果如图 4 所示,图 4-a 中,

表 3 天麻样品分类情况

Table 3 Classification of *Gastrodiae Rhizoma* samples

样品分类	蒸制时间/min	外观性状
A	0	未透心,切面白色,角质样间有白心
B	4~8	未透心,切面黄白色,角质样间有白心
C	12~16	透心,切面黄白色至淡棕色,角质样半透明
D	20~24	透心,切面淡棕色至棕色,角质样半透明

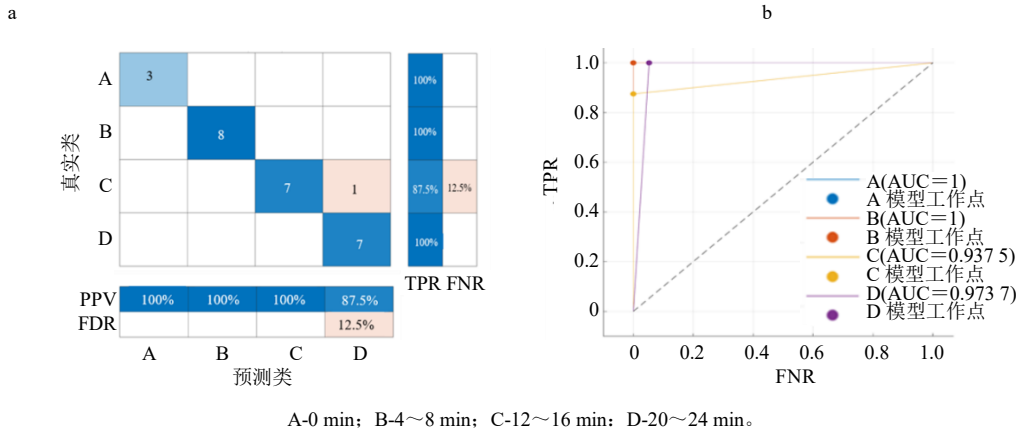


图 4 LDA 模型的混淆矩阵图 (a) 与 ROC 曲线 (b)

Fig. 4 Confusion matrix diagram (a) and ROC curve (b) of LDA model

A、B、C、D 分别代表不同蒸制时间的天麻样品。从图 4-A 可以看出,在验证集的 26 个样本里,只有 1 个 C 类天麻被错误地判别为 D 类天麻,其余样本均被正确预测。图 4-a 显示出 LDA 模型的 TPR 和 PPV 均≥87.5%,而 FNR 和 FDR 均小于或等于 12.5%。从图 4-b 可以得知,ROC 曲线下面积均接近 1.0,以上结果表明,所建立的 LDA 模型具有较强的区分能力,用来区分天麻的蒸制程度是值得信赖和十分有效的。

2.5 天麻中 5 种有效成分 NIRS 模型建立

采用 PLS 算法建立天麻样品的 NIRS 定量校正模型,建模过程以 Matlab R2023b 分析软件进

行。分别对样本集的选择,不同预处理方法,不同特征波长的选择进行考察优化。为了评估 PLS 模型的性能,采用相关系数 (R^2)、均方根误差 (root mean square error, RMSE) 和预测偏差 (residual prediction deviation, RPD) 作为评价指标。 R^2 和 RMSE 分别表示样品成分含量真实值和预测值之间的决定系数和偏差。其中,校正集均方根误差 (root mean square error of calibration, RMSEC)和预测集均方根误差 (root mean squared erro, RMSEP) 分别用于评价模型不同数据集的预测精度。若模型的 RMSEC/RMSEP 比值在 0.8~1.2, RMSE 值越接近于 0, R^2 值越接近于

1, 则模型预测效果的稳定性、准确性和预测模型的泛化能力越好^[13]。RPD 常作为 NIRS 定量模型的最终评价指标, RPD 越大, 模型预测结果准确性越高, 通常 $RPD > 5$ 时, 模型准确度良好^[14]。另外, 潜在变量 (latent variables, LVs) 是 PLS 模型降维后的变量个数, 对 PLS 模型预测性能具有较大的影响。一般而言, LVs 的数量应该不超过 10, 否则会导致过拟合现象的发生, 而当 LVs 数量过少, PLS 模型会出现欠拟合现象, 准确度较低^[15]。各模型采用交互验证法选取 LVs, 以交

互验证均方差 (root mean square error of cross validation, RMSECV) 为指标值, 选取具有最小 RMSECV 对应值的 LVs。

2.5.1 样本集的选择 采用 Kennard-Stone (K-S) 方法, 将所有样品按 16:5 的比例分为校正集和验证集, 最终得到校正样本数 80 个, 验证样本数 25 个。有效成分的含量分布见表 4。从上述 5 个成分的参考值来看, 验证集与校正集参考值的覆盖率几乎保持一致, 这说明校正集和验证集的划分是合理的, 用于后续模型的建立是合适的。

表 4 天麻样品中有效成分的含量分布

Table 4 Content distribution of effective components in *Gastrodiae Rhizoma* samples

样品组		质量分数/(mg·g ⁻¹)				
		GAS	HBA	PB	PC	PA
校正集 (n=80)	最小值	0.31	0.62	1.53	1.03	2.63
	最大值	4.90	13.78	9.95	14.90	37.80
	平均值	1.62	4.23	5.45	5.61	15.44
验证集 (n=25)	最小值	0.40	0.73	1.79	2.52	4.71
	最大值	4.69	13.30	9.62	14.87	37.25
	平均值	1.49	4.00	5.44	5.56	15.37

2.5.2 不同预处理方法的选择 NIRS 采集到的光谱信息中, 除了所需的样品信息外, 经常还掺杂着不需要的无关信息和噪声, 例如杂散光、较强的电噪声以及传输过程中的人为噪声^[16-17], 这些干扰因素很大程度上影响了所建立模型的准确性。因此, 为了提升模型的性能, 需要对原始光谱信号进行预处理。本研究使用多元散射校正 (multiplicative scattering correction, MSC)、标准正态变换 (SNV)、平滑法 (SG)、一阶导数 (first derivation, 1st D)、二阶导数 (second derivation, 2nd D) 以及它们的组合等多种预处理方法对原始光谱进行优化, 以期建立最佳的预测模型。MSC 主要用来消除颗粒分布不均匀以及颗粒大小差异所造成的散射影响; SNV 主要用来消除固体颗粒大小、表面散射以及光程变化对光谱所造成的影响; 1st D 和 2nd D 能够去除与波长无关的基线漂移, 消除光谱平移误差, 强化谱带特征^[18]; SG 预处理能够有效消除噪声^[19]。

不同预处理方法对模型的影响见表 5。从表 5 可以看出, 与原始光谱模型相比, 经过预处理后的 PLS 模型效果更佳。以 GAS 为例, 原始光谱的 PLS 模型 $R^2c=0.3112$, $R^2p=0.4281$, 经过 SNV 处理后, R^2c 、 R^2p 均明显增加, $R^2c=0.6638$, $R^2p=0.6508$; 对 GAS、HBA、PB、PC 来说, SNV 处理后的结果最好, 对 PA 来说, SG 处理后的结果最好。虽然经

过光谱预处理后, 5 种成分的 PLS 模型预测表现均有不同程度的改善, 但仍未达到令人满意的效果, 这可能是因为仍然存在大量的无关变量。因此, 还需要筛选天麻的特征波长, 来进一步提升 PLS 模型的性能。

2.5.3 特征波长的选择 选择合适的光谱波长进行建模, 对于排除大量冗余信息、精准提取待测化学成分特征、简化计算、提高分析准确度和稳定性十分关键^[8]。本研究采用区间组合优化 (interval combination optimization, ICO)、竞争性自适应重加权抽样 (competitive adaptive reweighted sampling, CARS)、CARS)、竞争性自适应重加权抽样-连续投影算法 (competitive adaptive reweighted sampling-successive projections algorithm, CARS-SPA) 3 种特征波长选择算法从经过最佳预处理方法处理后的天麻光谱信号中提取有效信息, 并比较了全最小二乘法 (full-partial least squares, Full-PLS)、区间组合优化-最小二乘法 (interval combination optimization-partial least squares, ICO-PLS)、竞争性自适应重加权抽样-最小二乘法 (competitive adaptive reweighted sampling-partial least squares, CARS-PLS)、竞争性自适应重加权抽样-连续投影算法-最小二乘法 (competitive adaptive reweighted sampling-successive projections algorithm-partial least squares, CARS-SPA-PLS) 模型的建模效

表 5 不同预处理方法对模型的影响

Table 5 Effects of different spectra pretreatments on models

成分	预处理方法	LVs	R^2c	R^2p	RMSEC	RMSEP	RMSEC/RMSEP	RPD
GAS	RAW	9	0.311 2	0.428 1	0.010 7	0.010 9	0.981 7	2.022 8
	MSC	9	0.983 2	0.503 9	0.002 3	0.012 7	0.181 1	1.634 3
	SG	9	0.991 1	0.367 2	0.001 6	0.014 7	0.108 8	1.464 2
	SNV	9	0.663 8	0.650 8	0.009 0	0.009 2	0.978 3	2.092 8
	1 st D	9	0.979 4	0.201 2	0.002 6	0.013 4	0.194 0	1.336 3
	2 nd D	9	0.990 6	0.051 7	0.001 8	0.051 7	0.034 8	1.026 9
	MSC+1 st D	9	0.786 4	0.386 0	0.003 0	0.010 2	0.294 1	1.892 7
	MSC+2 nd D	7	0.910 6	0.599 7	0.005 2	0.001 0	5.200 0	1.820 0
	SNV+1 st D	6	0.957 8	0.170 4	0.003 7	0.014 0	0.264 3	1.229 0
HBA	SNV+2 nd D	10	0.991 6	0.490 1	0.001 7	0.010 4	0.163 5	1.648 7
	RAW	9	0.898 0	-1.210 2	0.007 5	0.019 6	0.382 7	1.242 5
	MSC	9	0.984 5	0.372 6	0.003 0	0.015 0	0.200 0	1.753 3
	SG	10	0.790 2	0.780 6	0.010 0	0.010 3	0.970 9	2.613 8
	SNV	10	0.841 0	0.859 7	0.009 3	0.009 4	0.989 4	2.899 6
	1 st D	10	0.987 1	0.642 9	0.002 8	0.010 9	0.256 9	2.226 8
	2 nd D	8	0.977 0	-0.505 0	0.003 8	0.019 8	0.191 9	1.152 9
	MSC+1 st D	10	0.986 8	0.259 8	0.002 7	0.014 9	0.181 2	1.745 4
	MSC+2 nd D	10	0.983 7	0.466 3	0.003 1	0.0130	0.238 5	1.892 2
PB	SNV+1 st D	9	0.996 1	-0.447 2	0.001 6	0.020 3	0.078 8	1.192 5
	SNV+2 nd D	10	0.985 7	0.582 4	0.002 9	0.011 8	0.245 8	2.082 7
	RAW	10	0.872 4	0.610 4	0.031 6	0.049 0	0.644 9	1.641 8
	MSC	10	0.992 5	0.347 8	0.007 7	0.055 8	0.138 0	1.723 6
	SG	10	0.767 5	0.543 3	0.042 4	0.044 3	0.957 1	1.438 0
	SNV	10	0.757 7	0.697 1	0.038 2	0.043 4	0.880 2	2.464 1
	1 st D	9	0.978 9	0.205 3	0.012 4	0.077 7	0.159 6	1.540 0
	2 nd D	6	0.939 1	0.441 0	0.023 0	0.061 1	0.376 4	1.246 3
	MSC+1 st D	9	0.957 7	0.453 6	0.018 1	0.053 9	0.335 8	1.799 2
PC	MSC+2 nd D	8	0.980 5	0.423 0	0.013 5	0.047 3	0.285 4	1.386 8
	SNV+1 st D	9	0.996 9	0.475 8	0.005 2	0.062 4	0.083 3	1.490 8
	SNV+2 nd D	10	0.993 0	0.460 1	0.007 7	0.056 4	0.136 5	1.561 7
	RAW	10	0.929 6	0.830 7	0.004 5	0.007 3	0.616 4	2.739 8
	MSC	10	0.989 4	0.410 2	0.001 8	0.012 4	0.145 2	1.686 1
	SG	10	0.881 9	0.730 8	0.005 7	0.008 3	0.686 7	2.320 0
	SNV	10	0.889 5	0.869 9	0.005 5	0.006 7	0.820 9	3.013 6
	1 st D	9	0.973 1	0.615 5	0.002 9	0.010 7	0.271 0	1.784 0
	2 nd D	9	0.989 1	-0.322 6	0.001 9	0.014 3	0.132 9	1.276 1
PA	MSC+1 st D	10	0.990 4	0.470 1	0.001 6	0.015 4	0.103 9	1.527 7
	MSC+2 nd D	10	0.985 7	0.467 5	0.002 1	0.011 7	0.179 5	1.642 8
	SNV+1 st D	7	0.991 6	-1.783 5	0.001 5	0.018 9	0.079 4	1.186 2
	SNV+2 nd D	10	0.994 6	0.431 9	0.001 3	0.010 5	0.123 8	1.806 6
	RAW	10	0.996 9	0.435 8	0.010 8	0.129 9	0.083 1	1.543 6
	MSC	10	0.999 3	0.370 3	0.005 0	0.119 1	0.042 0	1.652 6
	SG	10	0.817 4	0.844 9	0.065 1	0.087 5	0.744 0	3.130 7
	SNV	10	0.938 7	0.820 6	0.042 6	0.091 1	0.467 6	2.637 4
	1 st D	10	0.994 9	0.488 5	0.014 8	0.103 6	0.142 9	1.326 8
	2 nd D	8	0.986 6	0.360 8	0.023 8	0.118 3	0.201 2	1.226 2
	MSC+1 st D	8	0.955 0	0.245 3	0.040 5	0.118 2	0.342 6	1.614 0
	MSC+2 nd D	10	0.985 1	0.577 7	0.024 9	0.101 5	0.245 3	1.621 4
	SNV+1 st D	7	0.988 8	0.208 6	0.021 1	0.131 1	0.160 9	1.323 5
	SNV+2 nd D	8	0.950 6	0.566 6	0.045 8	0.086 1	0.531 9	1.491 5

果, 结果如表 6 所示。

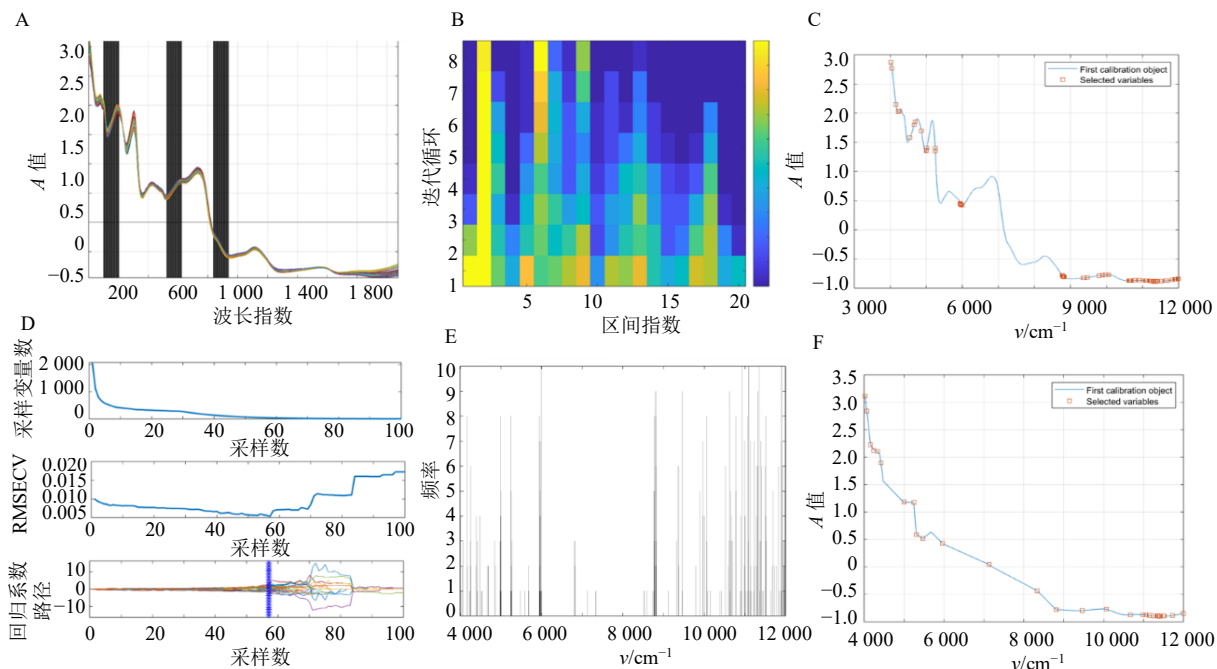
以 GAS 为例, 在 ICO 算法筛选波长过程中, 加权自举采样次数设置为 1 000, 所选子模型的比例

为 0.05, 等间距光谱间隔的数量为 20, 一共从 2 075 个原始光谱信号中筛选出 313 个有效波长, 见图 5-A。与此同时, PLS 模型的准确度得到了明显的提

表 6 不同波长选择算法的结果

Table 6 Results of different wavelength selection algorithms

指标	方法	变量数	LVs	校正集		验证集		RMSEC/RESEP	RPD
				R^2_c	RMSEC	R^2_p	RMSEP		
GAS	Full-PLS	2 075	9	0.663 8	0.009 0	0.650 8	0.009 2	0.978 3	2.092 8
	ICO-PLS	313	10	0.820 7	0.007 0	0.871 4	0.007 4	0.945 9	2.566 1
	CARS-PLS	67	9	0.975 3	0.003 0	0.970 4	0.003 7	0.810 8	6.032 5
	CARS-SPA-PLS	29	10	0.890 5	0.005 6	0.929 1	0.005 1	1.098 0	3.930 2
HBA	Full-PLS	2 075	10	0.841 0	0.009 3	0.859 7	0.009 4	0.989 4	2.899 6
	ICO-PLS	522	10	0.961 7	0.004 7	0.935 2	0.006 6	0.712 1	3.765 1
	CARS-PLS	77	10	0.986 4	0.002 8	0.984 0	0.003 4	0.823 5	8.455 2
	CARS-SPA-PLS	27	10	0.920 3	0.006 2	0.940 9	0.006 7	0.925 4	4.796 1
PB	Full-PLS	2 075	10	0.757 7	0.038 2	0.697 1	0.043 4	0.880 2	2.464 1
	ICO-PLS	522	10	0.987 0	0.009 2	0.912 7	0.033 2	0.277 1	4.193 0
	CARS-PLS	88	10	0.970 0	0.014 8	0.977 9	0.015 9	0.930 8	6.629 1
	CARS-SPA-PLS	11	10	0.615 6	0.039 4	0.888 1	0.040 5	0.972 8	3.243 7
PC	Full-PLS	2 075	10	0.889 5	0.005 5	0.869 9	0.006 7	0.820 9	3.013 6
	ICO-PLS	522	9	0.932 1	0.004 0	0.885 9	0.006 8	0.588 2	3.391 3
	CARS-PLS	44	10	0.963 6	0.003 2	0.978 6	0.002 9	1.103 4	6.527 2
	CARS-SPA-PLS	24	10	0.945 2	0.003 8	0.936 9	0.005 0	0.760 0	4.491 6
PA	Full-PLS	2 075	10	0.817 4	0.065 1	0.844 9	0.087 5	0.744 0	3.130 7
	ICO-PLS	506	10	0.932 7	0.048 8	0.956 4	0.042 0	1.161 9	4.598 9
	CARS-PLS	102	9	0.965 9	0.030 9	0.985 5	0.030 9	1.000 0	9.028 0
	CARS-SPA-PLS	29	10	0.943 2	0.037 3	0.964 2	0.049 8	0.749 0	6.307 8



A-ICO 算法的波长选择结果; B-ICO 算法的特征区间采样权重; C-CARS 算法的波长选择结果; D-CARS 算法采样变量数、交互验证均方差和回归系数路径的变化; E-CARS 算法中每个波长累积的选定频率; F-CARS-SPA 算法的波长选择结果。

A-The results of wavelength selection with ICO; B-sampling weights of each feature interval in the optimization process with ICO algorithm; C-The results of wavelength selection by CARS algorithm; D-Variation of sampled variables, RMSECV and regression coefficients path with sampling runs; E-The selected frequency at which each wavelength was accumulated; F-The results of wavelength selection by CARS-SPA algorithm.

图 5 GAS 的特征波长选择结果

Fig. 5 Results of characteristic wavelength selection for GAS

升, R^2c 从 0.663 8 增加到 0.820 7, R^2p 从 0.650 8 增加到 0.871 4, RMSEC 从 0.009 0 降至 0.007 0, RMSEP 从 0.009 2 降至 0.007 4, RPD 的值从 2.092 8 增加至 2.566 1。图 5-B 清楚地体现了 ICO 算法迭代过程中每个波长区间的采样权重的实时变化情况, 颜色越黄代表采样权重值越接近于 1, 颜色越蓝代表采样权重值越接近于 0。比如, 第 1 个波长区间在前 2 次迭代过程中偏向黄色, 权重值 0.7~1.0, 但从第 3 次迭代开始, 颜色由黄转蓝, 权重系数急剧减小, 最终该区间被剔除。同样地理解, 第 6 个波长区间在前 5 次迭代过程中偏向蓝色, 权重系数约为 0.5~0.7。但在第 6~8 次迭代过程中, 颜色由蓝色转变为黄色, 权重系数接近于 1, 最终确定为特征波长区间。

与 ICO 算法相比, CARS 算法挑选出的关键波长信号更少, 最终共有 67 个变量被筛选出来, 占全部光谱信号的 3.2%, 见图 5-C。图 5-D 形象地展示了 CARS 筛选关键波长的核心原理, 包括采样变量数、RMSECV 和回归系数路径随着蒙特卡洛采样次数 (100) 的变化曲线。采样变量数随着采样次数增加呈现持续下降的趋势, 表明挑选出的有效波长数量不断在减少。此外, 筛选的变量数量先是急剧下降, 然后下降趋势逐渐平缓下来, 这提示 CARS 算法是快速选择和精细选择的联合。RMSECV 随着采

样次数呈现先降低再增加的趋势, 这意味着在初期大量的无关变量被消除, 而后来一些关键变量被错误消除又会导致信息丢失。当采样运行次数为 57 时, RMSECV 达到最小值 (RMSECV=0.005 1), 此时的变量数即为 67。当某一关键波长的回归系数接近 0, 表明该波长可能会被消除掉, 影响模型的性能。图 5-E 表示的是各波长被累积选中的频率, 在 4 000~5 000、6 000 cm^{-1} 附近和 9 000 cm^{-1} 以后的波长被选中的几率更大, 这与图 5-C 展示的结果相吻合。

最后, 使用 CARS 算法与 SPA 算法相结合, 共从天麻的原始光谱变量中筛选出 29 个特征变量, 见图 5-F。与 CARS 算法相比, CARS-SPA 算法进一步降低了变量的个数, 但 PLS 模型的预测能力相较于 CARS-PLS 模型则变差。

从表 6 的结果来看, 经过特征波长提取后, 各模型的 R^2c 、 R^2p 、RPD 值均增加, 表明模型预测性能进一步得到了提升。Full-PLS、ICO-PLS、CARS-PLS 和 CARS-SPA-PLS 4 种模型的性能比较结果表明, CARS-PLS 模型的预测性能最好, 最终选取 CARS 作为特征波长选择的方法。

2.6 天麻中 5 种有效成分的定量校正模型及其验证

通过上述优化过程, 本研究建立了天麻中 5 个有效成分的定量校正模型, 结果如图 6 所示, 5 张

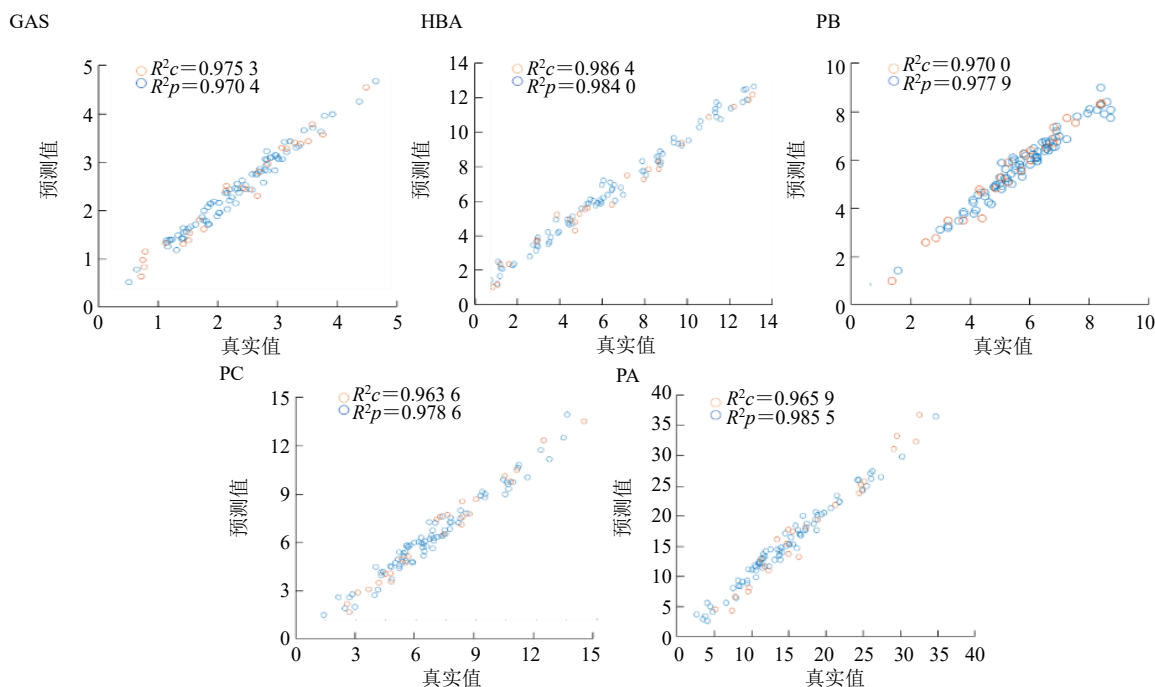


图 6 天麻中 5 种成分的定量校正模型

Fig. 6 Quantitative calibration model of five components in *Gastrodiae Rhizoma*

散点图清晰地展示出了预测值与真实值之间的线性关系,散点越接近一条直线,PLS 模型的预测性能越强。从参数大小来看,GAS、HBA、PB、PC、PA 5 种成分定量模型的 R^2c 和 R^2p 均接近 1,RPD 均大于 6,这说明经过光谱预处理和特征波长选择以后,此 5 种成分的 PLS 模型预测性能较强。

采用所建模型对验证集中 25 个天麻样品中 5 种

成分含量的预测效果进行外部验证,结果如图 7 所示,红色线条代表 25 个验证集样本的真实含量,蓝色线条代表了验证集样本的预测含量,可见大部分样品中 5 种成分的 NIRS 预测值与实测值十分接近,变化趋势基本一致。表明采用 NIRS 建模对不同蒸制程度天麻中有效成分的含量进行预测结果可靠,NIRS 能够用于快速预测天麻有效成分含量。

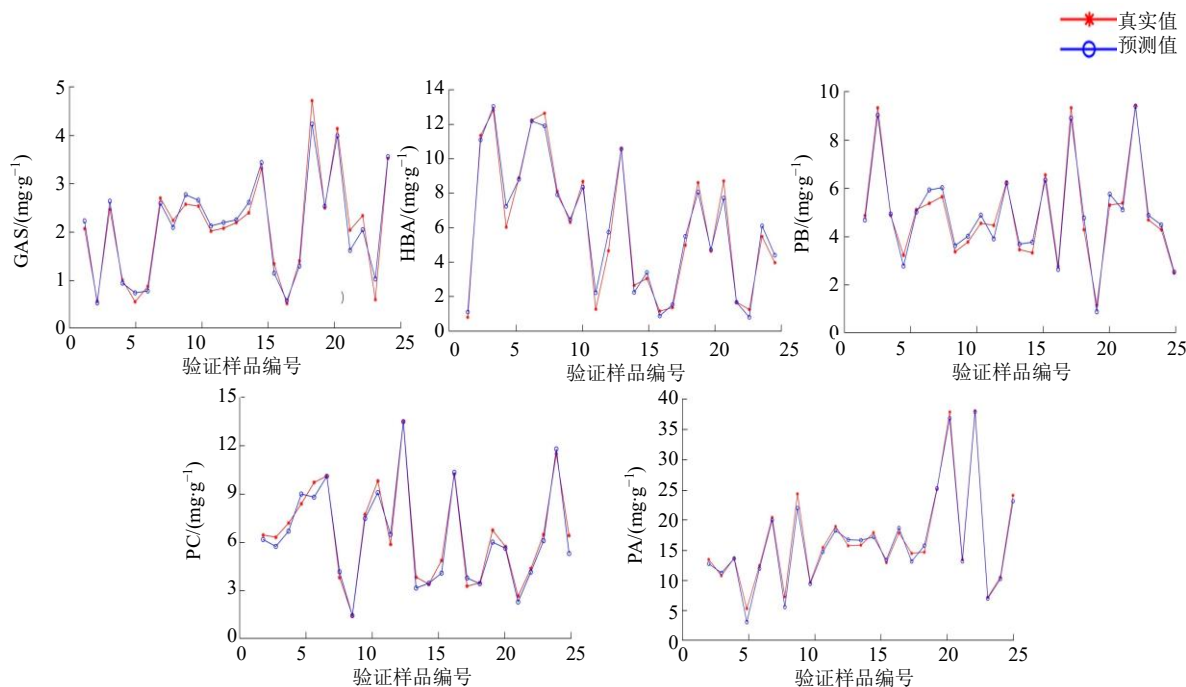


图 7 5 种成分的验证集中预测值与实测值的比较

Fig. 7 Comparison of predicted value and measured value of five components in validation set

3 讨论

“辨状论质”一直是中药质量控制的重要方法之一,但是由于传统“辨状论质”主观性强而难以传承,使得缺少适用于第一现场的快速检测技术,从而难以在中药生产的各环节直接评价中药的质量^[5]。近年来,NIRS 以其检测速度快、准确度高、样品处理简单等优势已广泛应用于中药的真伪鉴别、含量测定及在线监控方面。因此本研究选择将 NIRS 运用于天麻样品的蒸制程度识别与有效成分含量检测,为天麻质量评价提供新的方法。

为了准确区分不同蒸制程度的天麻样品,本研究选取了决策树(decision tree, DT)、K-近邻算法(K-nearest neighbor, KNN)、线性判别分析(LDA)和支持向量机(support vector machines, SVM)等 4 种算法进行判别模型的构建,各模型的准确度分别为 57.7%、61.5%、96.2%、65.4%,因此选择准确度最高的 LDA 算法构建天麻蒸制程度判别模型。

LDA 是一种常见的监督学习的降维技术,主要是通过选择合适的 LDA 投影轴,使得相似样本的投影点尽可能接近,不同样本的投影点尽可能远,通过不同样本之间的投影点距离来确定其类别^[20]。同时,采用混淆矩阵图和 ROC 曲线更直观的评价 LDA 模型的判别性能,最终结果表明建立的 LDA 模型能够准确地预测天麻的蒸制程度。

含量测定结果表明不同蒸制程度的天麻中 GAS 等有效成分的含量不同,蒸制时间过短或过长均导致有效成分的含量减少。天麻中含有可将 GAS 水解为 HBA 的 β -糖苷键酶,在加热过程中酶会受到抑制,从而阻碍酶解过程^[4];蒸制过程中的高温也可促使 PA 水解转化为 PB、PC、GAS 等成分, PB、PC、GAS 可进一步水解生成 HBA 等成分^[21];同时, HBA 可以和葡萄糖脱水生成 GAS^[3]。因此在蒸制开始的 12 min 内,由于温度升高,越来越多水解酶的活性被抑制, GAS、PB、PC 含量逐渐增加,

最终在 12 min 或 16 min 时达到了最大值; HBA 的含量则逐渐减少, 在 8 min 后, 含量变化趋于平缓。PA 在蒸制过程中会水解生成 PB 等成分, 然而其含量却逐渐升高, 推测原因可能是其他成分转化为 PA, 具体原因有待进一步探索。蒸制 16 min 后, 持续的加热破坏了有效成分的结构, 使得 GAS 等成分的含量又有所下降。因此天麻样品中有效成分含量的检测是其质量评价不可缺少的一步, 相较于传统含量检测方法的缓慢复杂, 更加快速便捷的含量检测方法是很有必要的。

本实验采用了 NIRS 建立天麻有效成分含量预测模型, 可快速检测不同蒸制程度天麻中有效成分的含量。PLS 作为经典的线性回归算法是在 NIR 定量分析中应用最为广泛的模型, 研究者们应用 PLS 结合 NIRS 已实现当归^[5]、灵芝^[22]、薏苡仁^[23]、肉桂^[19]等中药活性成分的快速、准确预测。在近红外数据的处理中, 采用 ICO、CARS、CARS-SPA 3 种算法筛选特征波长, 其中, ICO 是一种基于 model population analysis (MPA) 的区间优化选择算法^[24]; CARS 是一种结合蒙特卡洛采样与 PLS 模型回归系数的特征变量选择方法^[25]; CARS-SPA 算法是将 CARS 与 SPA 算法联合使用, SPA 算法是一种通过向量的投影分析以达到变量间共线性最小化的波长选择算法^[26]。3 种算法的使用可以更加精准提取特征波长, 提高模型的准确度与稳定性, 经过比较最终选取 CARS 作为特征波长选择的方法, 得到的定量模型各项评价参数结果良好, 预测性能较好。但是, 本实验样本量偏小, 后续会增加模型的样本量以提高模型检测的宽度和准确度。

本研究基于 NIRS 建立的天麻蒸制程度的定性判别模型与含量测定的定量模型可为天麻质量评价提供新的技术支撑, 可促进天麻工业大生产中的快速检测和质量监控的实现, 为后期建立天麻质量品质的数字化和智能化提供参考。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 于涵, 张俊, 陈碧清, 等. 天麻化学成分分类及其药理作用研究进展 [J]. 中草药, 2022, 53(17): 5553-5564.
- [2] 张菊, 宋娜丽, 马克坚. 天麻中巴利森苷类成分药理作用、体内过程研究进展 [J]. 中成药, 2022, 44(7): 2223-2229.
- [3] 秦梦圆. 陕西汉中天麻质量评价与加工工艺研究 [D]. 北京: 北京中医药大学, 2021.
- [4] Wu Z, Gao R P, Li H, et al. How steaming and drying

processes affect the active compounds and antioxidant types of *Gastrodia elata* Bl. f. *glauca* S. chow [J]. *Food Res Int*, 2022, 157: 111277.

- [5] 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.
- [6] 雷晓晴, 李耿, 王秀丽, 等. 基于近红外光谱法快速测定丹参中 5 种成分模型的建立 [J]. 中草药, 2018, 49(11): 2653-2661.
- [7] 闫珂巍, 王福, 梅国荣, 等. 基于近红外光谱技术快速定性鉴别广陈皮模型的建立 [J]. 中草药, 2015, 46(20): 3096-3099.
- [8] 魏惠珍, 张五萍, 毛红梅, 等. 近红外光谱法在白芍提取物纯化过程中快速质量控制研究 [J]. 中草药, 2013, 44(9): 1128-1133.
- [9] 杜晨朝, 赵安邦, 吴志生, 等. 近红外光谱结合不同变量筛选方法用于金银花提取过程中绿原酸量的在线监测 [J]. 中草药, 2017, 48(16): 3317-3321.
- [10] 彭璐, 钟淑梅, 廖鹏程, 等. 基于近红外光谱技术快速定量分析天麻有效成分 [J]. 医药导报, 2022, 41(6): 858-862.
- [11] 司凯元, 严春荣, 黄艳萍, 等. 基于近红外光谱法快速同时测定天麻中 4 种成分含量的研究 [J]. 云南化工, 2023, 50(7): 65-68.
- [12] 蒲婷婷, 刘杰, 周忠瑜, 等. 采用傅里叶变换红外光谱和 HPLC 法分析附子炮制品黑顺片和白附片差异 [J]. 中草药, 2024, 55(2): 596-604.
- [13] Guan Y, Ye T Y, Yi Y, et al. Rapid quality evaluation of *Plantaginis Semen* by near infrared spectroscopy combined with chemometrics [J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2022, 207: 114435.
- [14] 钟永翠, 杨立伟, 邱蕴绮, 等. NIRS 法对栀子不同炮制品栀子苷含量的快速检测 [J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(6): 1771-1777.
- [15] 卢莉, 程曦, 刘金仙, 等. 小种红茶水浸出物近红外定量分析模型的建立 [J]. 食品研究与开发, 2020, 41(5): 189-193.
- [16] 李方飞, 彭应枝, 许雄博, 等. 近红外光谱技术结合化学计量学快速测定杜仲中松脂素二葡萄糖苷和京尼平苷酸的含量 [J]. 光谱学与光谱分析, 2016, 36(12): 3945-3950.
- [17] 杜文俊, 刘雪松, 陶玲艳, 等. 热毒宁注射液金银花和青蒿(金青)醇沉过程中多指标的近红外快速检测 [J]. 中草药, 2015, 46(1): 61-66.
- [18] 杜敏. 中药近红外光谱检测影响因素的研究 [D]. 北京: 北京中医药大学, 2013.
- [19] 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.
- [20] 胡彩平, 何成遇, 孔丽微, 等. 模糊线性判别 QR 分析的茶叶近红外光谱鉴别分析 [J]. 光谱学与光谱分析, 2023, 43(12): 3802-3805.
- [21] Li Y, Liu X Q, Liu S S, *et al.* Transformation mechanisms of chemical ingredients in steaming process of *Gastrodia elata* blume [J]. *Molecules*, 2019, 24(17): 3159.
- [22] 赖长江生, 周融融, 余意, 等. 基于近红外分析和化学计量学方法对不同产地灵芝快速鉴别及多糖含量测定的研究 [J]. 中国中药杂志, 2018, 43(16): 3243-3248.
- [23] 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.
- [24] Song X Z, Huang Y, Yan H, *et al.* A novel algorithm for spectral interval combination optimization [J]. *Anal Chim Acta*, 2016, 948: 19-29.
- [25] Li H D, Liang Y Z, Xu Q S, *et al.* Key wavelengths screening using competitive adaptive reweighted sampling method for multivariate calibration [J]. *Anal Chim Acta*, 2009, 648(1): 77-84.
- [26] Araújo M C U, Saldanha T C B, Galvão R K H, *et al.* The successive projections algorithm for variable selection in spectroscopic multicomponent analysis [J]. *Chemom Intell Lab Syst*, 2001, 57(2): 65-73.

[责任编辑 时圣明]