

• 药剂与工艺 •

基于近红外光谱的麸炒白术炮制全过程质量评价研究

张哲雯¹, 杨 柳¹, 王 玉¹, 方莹洁¹, 叶 佩¹, 李小宁¹, 杜伟锋^{1,2*}

1. 浙江中医药大学中药饮片有限公司, 浙江 杭州 311401

2. 浙江中医药大学 中药炮制技术研究中心, 浙江 杭州 311401

摘要:目的 利用近红外光谱(near-infrared spectroscopy, NIRS)结合化学计量学方法建立了麸炒白术 *Atractylodis Macrocephalae Rhizoma* 快速质量评价方法。方法 采用 TQ Analyst 软件采集麸炒白术不同炮制阶段饮片的 NIRS, 通过 SIMCA 软件, 采用正交偏最小二乘-判别分析(orthogonal partial least squares-discriminant analysis, OPLS-DA)法建立不同炮制阶段白术饮片的定性判别分析模型。进一步以 HPLC-DAD 法测定的特征成分含量为参考值, 以相关系数、校正均方根误差、预测均方根误差和性能指标为评价指标, 筛选校正模型的最佳建模参数, 并进行外部验证。结果 OPLS-DA 结果显示, 定性模型可预测 4 个不同炮制阶段的白术饮片。经筛选最佳模型参数后, 发现当采用 PLS 法建立校正模型, 检测 $8\,033.95\sim 4\,030.50\text{ cm}^{-1}$ 和 $9\,677.05\sim 9\,194.93\text{ cm}^{-1}$ 波段光谱, 并采用“多元散射校正(multiplicative scatter correction, MSC)+二阶导数(second derivative, 2ndD)+无平滑(no smoothing, NS)”对光谱进行预处理, 主因子数均选择 9 时, 校正模型最佳。且 5 个特征变量的 R 值均大于 0.96, 且外部验证误差均小于 10%。白术特征成分含量随炮制时间的增加, 而呈现先上升后下降的趋势。结论 所建立方法可对炮制过程中的麸炒白术饮片质量进行快速预测评价, 为白术麸炒前后质量控制提供理论依据。

关键词: 麸炒白术; 近红外光谱; 化学计量学; 正交偏最小二乘-判别分析; 质量评价; 白术内酯; 苍术酮

中图分类号: R283.6 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2025)10-3449-11

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2025.10.005

Study on quality evaluation of whole process of *Atractylodis Macrocephalae Rhizoma* processed by stir-frying with wheat bran based on near-infrared spectroscopyZHANG Zhewen¹, YANG Liu¹, WANG Yu¹, FANG Yingjie¹, YE Pei¹, LI Xiaoning¹, DU Weifeng^{1,2}

1. Zhejiang Chinese Medical University Chinese Medicine Yinpian Co., Ltd., Hangzhou 311401, China

2. Research Center of TCM Processing Technology, Zhejiang Chinese Medical University, Hangzhou 311401, China

Abstract: Objective To quickly assess the quality of Baizhu (*Atractylodis Macrocephalae Rhizoma*, AMR) processed by stir-frying with wheat bran using near-infrared spectroscopy (NIRS) in conjunction with chemometrics. **Methods** The NIRS of AMR processed by stir-frying with wheat bran at various stages of processing were obtained using TQ Analyst software. The qualitative discriminant analysis model of AMR processed by stir-frying with wheat bran in various processing stages using the orthogonal partial least squares-discriminant analysis (OPLS-DA) method was established using SIMCA software. Furthermore, the best modeling parameters of the calibration model were screened and externally verified using the correlation coefficient, root mean square error of calibration, root mean square error of prediction, and performance index as evaluation indexes, and the content of characteristic components was determined by the HPLC-DAD method as a reference value. **Results** The qualitative model was able to predict four distinct stages of AMR processed by stir-frying with wheat bran, according to the OPLS-DA results. The calibration model was the best when the OPLS method was used to establish the model and the number of principal factors was all selected as 9, with the detection spectra of $8\,033.95\sim 4\,030.50\text{ cm}^{-1}$ and $9\,677.05\sim 9\,194.93\text{ cm}^{-1}$ bands, using “multiplicative scatter correction (MSC) + second derivative

收稿日期: 2025-01-22

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFC1707001); 杭州市农业与社会发展科研重点项目(202204A06); 宁波市“科技创新 2025”重大专项(2020Z089)

作者简介: 张哲雯(1997—), 女, 工程师, 从事中药炮制与质量控制研究。E-mail: ychzww@yeah.net

*通信作者: 杜伟锋(1984—), 男, 副研究员, 从事中药炮制与质量控制研究。E-mail: duweifeng_200158@sohu.com

(2ndD) + no smoothing (NS)” for spectra preprocess, according to the results of screening the best model parameters. Additionally, the R values of five characteristic variables were all greater than 0.96 and external verification errors were all less than 10%. The content of characteristic components of AMR showed a trend of increasing first and then decreasing with the increase of processing time.

Conclusion This approach offers a theoretical foundation for quality control of AMR both before and after wheat bran frying, and it can rapidly anticipate and assess the quality of AMR processed by stir-frying with wheat bran during the processing process. The established method can rapidly predict and evaluate the quality of decoction pieces of AMR processed by stir-frying with wheat bran, providing a theoretical basis for the quality control before and after stir-frying with wheat bran of AMR.

Key words: *Atractylodis Macrocephalae Rhizoma* processed by stir-frying with wheat bran; near-infrared spectroscopy; chemometrics; orthogonal partial least squares-discriminant analysis; quality evaluation; atractylenolide; atractylone

白术 *Atractylodis Macrocephalae Rhizoma* (AMR) 为菊科苍术属植物白术 *Atractylodes macrocephala* Koidz. 的干燥根茎, 始载于《神农本草经》, 被列为上品, 为补气健脾第一要药。《中国药典》2020 年版收载了白术和麸炒白术 2 种饮片规格^[1]。现代临床上常用麸炒白术, 认为炮制后有“减酮减燥, 增酯增效”的作用^[2]。中医认为生白术能燥湿健脾, 利水消肿; 而麸炒后缓和燥性, 借麸入中, 其健脾消食和胃作用增强^[3-4]。《中国药典》2020 年版对麸炒白术的描述是“炒至黄棕色, 逸出焦香气”, 但实际生产过程中对颜色和气味的判别仅取决于炒药工的主观判断, 显然这并不能完全保证麸炒白术饮片的质量均匀。且炮制过程中饮片质量无法检测, 因此有必要找出可以体现炮制特色的饮片质量评价方法。白术饮片常用的质量评价方法包括薄层色谱法 (TLC)、高效液相色谱法 (HPLC)、超高效液相色谱法 (UPLC) 和气相色谱-质谱联用法 (GC-MS) 等测定挥发油类和指标成分^[5-7]。然而这些评价方法需要对样品进行前处理, 不仅损耗大量样品和试剂, 还需专业人员分析, 耗时耗力, 不适用于大样本量的快速检测和评估。

近红外光谱 (near-infrared spectroscopy, NIRS) 分析技术是通过测定样品中有机分子 N-H、C-H 与 O-H 等基团的振动信息, 形成 NIRS, 具有快速、简单、无损等优势^[8]。近年来, NIRS 技术已被广泛用于中药的质量控制研究中, 包括中药产地和掺假的定性鉴别, 及水分和特征成分含量的定量分析^[9]。由于光谱重叠严重, 对于复杂的中药系统, 必须使用化学计量学方法, 如层次聚类分析 (hierarchical cluster analysis, HCA)、正交偏最小二乘-判别分析 (orthogonal partial least squares-discriminant analysis, OPLS-DA) 和人工神经网络 (artificial neural network, ANN) 等将光谱数据与特定组分的信息相关联, 以实现多组分的同时定量分析^[10]。如今, NIRS 结合

化学计量学方法已被用于建立多种中药和中成药中各种活性成分的快速质量评估方法^[11-15]。

因此, 本研究采用 NIRS 技术结合化学计量学, 建立一种可体现白术的炮制特色、量化饮片炮制终点的炮制全过程定性判别模型; 同样采用 NIRS 技术结合特征成分含量测定结果, 建立一种可快速评价白术饮片质量的定量校正模型。本研究旨在对炮制过程中的白术饮片质量进行快速预测识别, 为麸炒白术炮制前后质量控制提供理论依据。

1 仪器与材料

1.1 仪器

Thermo Antaris II 型傅里叶变换近红外光谱仪, 配有漫反射积分球附件, 附带 TQ Analyst 9.8 分析软件, 美国 Thermo 公司; U3000 型高效液相色谱仪, 配 DAD 检测器, 美国 Thermo 公司。

1.2 药物

白术饮片生品 5 批, 用于炮制过程中样品制备, 样品信息如表 1 所示。另自国内多家正规中药饮片企业收集白术和麸炒白术饮片共 80 批, 其中生品 38 批, 麸炒品 42 批, 质量均符合《中国药典》2020 年版标准, 样品信息如表 2 所示。经浙江中医药大学中药饮片有限公司钱敏副主任中药师鉴定, 分别为菊科苍术属植物白术 *A. macrocephala* Koidz. 的干燥根茎加工成的饮片和炮制加工后的麸炒白术。

对照品白术内酯 I (批号 110713-201814)、白术内酯 II (批号 110732-201913)、白术内酯 III (批号

表 1 炮制用样品信息
Table 1 Information of processing samples

样品编号	产地	批号	生产公司
CK-sp	安徽	191201112	河北春开制药股份有限公司 (CK)
BWT-sp	浙江	200501	山东百味堂饮片中药有限公司 (BWT)
HY-sp	浙江	19062613	湖南衡岳中药饮片有限公司 (HY)
ZZD-sp	浙江	200401	浙江中医药大学中药饮片有限公司 (ZZD)
ZS-sp	浙江	20050201	江西樟树中药饮片有限公司 (ZS)

表 2 生白术和麸炒白术样品信息

Table 2 Information of raw and bran fried AMR samples

白术编号	产地	批号	生产公司	麸炒白术编号	产地	批号	生产公司
BZYP-7	浙江	190401	山东百味堂中药饮片有限公司	FCBZYP-14	浙江	19050159	四川千方中药股份有限公司
BZYP-8	浙江	190527	杭州华东中药饮片有限公司	FCBZYP-15	浙江	19060220	四川千方中药股份有限公司
BZYP-9	浙江	180201	山东百味堂中药饮片有限公司	FCBZYP-16	浙江	190401	山东百味堂中药饮片有限公司
BZYP-10	浙江	190708	杭州华东中药饮片有限公司	FCBZYP-17	江西	190417	江西江中中药饮片有限公司
BZYP-11	安徽	18122001	安徽协和成药业饮片有限公司	FCBZYP-18	浙江	190715	杭州华东中药饮片有限公司
BZYP-12	四川	190501	四川康泉堂中药饮片有限公司	FCBZYP-19	浙江	190629	杭州华东中药饮片有限公司
BZYP-13	安徽	1903079	四川新荷花中药饮片有限公司	FCBZYP-20	江西	190702	江西江中中药饮片有限公司
BZYP-14	安徽	201907315	樟树市庆仁中药饮片有限公司	FCBZYP-21	安徽	19010601	安徽协和成药业饮片有限公司
BZYP-15	安徽	C0061180011	保和堂（亳州）制药有限公司	FCBZYP-22	安徽	201903001	陇西奇正药材有限责任公司
BZYP-16	安徽	190701	安徽药知源中药饮片有限公司	FCBZYP-23	安徽	201811002	陇西奇正药材有限责任公司
BZYP-17	浙江	190301	山东百味堂中药饮片有限公司	FCBZYP-24	浙江	1810013	江西玉山山东港中药饮片有限公司
BZYP-18	江西	190617	江西江中中药饮片有限公司	FCBZYP-25	浙江	1905213	衢州南孔中药有限公司饮片厂
BZYP-19	安徽	201811002	陇西奇正药材有限责任公司	FCBZYP-26	浙江	XE6101	北京华邈药业有限公司
BZYP-20	河北	190701112	河北春开制药股份有限公司	FCBZYP-27	浙江	141907001	北京万泰利克药业有限公司
BZYP-21	浙江	190527	浙江桐君堂中药饮片有限公司	FCBZYP-28	安徽	19010301	盛实百草药业有限公司
BZYP-22	安徽	190101112	河北春开制药股份有限公司	FCBZYP-29	安徽	19060601	盛实百草药业有限公司
BZYP-23	安徽	18040101	盛实百草药业有限公司	FCBZYP-30	安徽	1904036	四川新荷花中药饮片有限公司
BZYP-24	浙江	954190501	杭州民泰亳州中药饮片有限公司	FCBZYP-31	浙江	19062613	湖南衡岳中药饮片有限公司
BZYP-25	浙江	190801	浙江中医药大学中药饮片公司	FCBZYP-32	安徽	190702	安徽药知源中药饮片有限公司
BZYP-27	安徽	C0061190011	保和堂（亳州）制药有限公司	FCBZYP-33	安徽	1904111	安徽毫药千草国药股份有限公司
BZYP-28	浙江	41904033	北京万泰利克药业有限公司	FCBZYP-34	安徽	1812028	安徽毫药千草国药股份有限公司
BZYP-29	浙江	200401	浙江中医药大学中药饮片公司	FCBZYP-35	安徽	1904024	安徽毫药千草国药股份有限公司
BZYP-30	浙江	19040103	四川千方中药股份有限公司	FCBZYP-36	浙江	190301	山东百味堂中药饮片有限公司
BZYP-31	浙江	1904035	浙江英特中药饮片有限公司	FCBZYP-37	四川	190501	四川康泉堂中药饮片有限公司
BZYP-32	安徽	190102	安徽鹤年堂中药饮片有限公司	FCBZYP-38	浙江	190604031	康美药业股份有限公司
BZYP-33	安徽	19042502	盛实百草药业有限公司	FCBZYP-39	安徽	190502	安顺宝林科技中药饮片有限公司
BZYP-34	贵州	20190501	遵义市银花药业有限公司	FCBZYP-40	安徽	190501	安顺宝林科技中药饮片有限公司
BZYP-35	浙江	1905015	江西玉山山东港中药饮片有限公司	FCBZYP-41	安徽	190503	安顺宝林科技中药饮片有限公司
BZYP-36	安徽	1906098	安徽毫药千草国药股份有限公司	FCBZYP-42	浙江	190331	浙江桐君堂中药饮片有限公司
BZYP-37	江西	190628	江西江中中药饮片有限公司	FCBZYP-43	安徽	C0071190021	保和堂（亳州）制药有限公司
BZYP-38	安徽	1905032	安徽毫药千草国药股份有限公司	FCBZYP-44	安徽	C0071190031	保和堂（亳州）制药有限公司
BZYP-39	安徽	1811031	安徽毫药千草国药股份有限公司	FCBZYP-45	安徽	C0071180061	保和堂（亳州）制药有限公司
BZYP-40	安徽	C0061180031	保和堂亳州制药有限公司	FCBZYP-46	浙江	1907021	江西玉山山东港中药饮片有限公司
BZYP-41	安徽	190501	安顺宝林科技中药饮片有限公司	FCBZYP-47	河北	190701113	河北春开制药股份有限公司
BZYP-42	安徽	190502	安顺宝林科技中药饮片有限公司	FCBZYP-48	浙江	190331	浙江桐君堂中药饮片有限公司
BZYP-43	安徽	190503	安顺宝林科技中药饮片有限公司	FCBZYP-49	安徽	181202	安徽鹤年堂中药饮片有限公司
BZYP-44	江西	190522	江西江中中药饮片有限公司	FCBZYP-50	安徽	190102113	河北春开制药股份有限公司
BZYP-45	浙江	190604021	康美药业股份有限公司	FCBZYP-51	浙江	1906044	浙江英特中药饮片有限公司
				FCBZYP-52	安徽	190302113	河北春开制药股份有限公司
				FCBZYP-53	浙江	955190601	杭州民泰亳州中药饮片有限公司
				FCBZYP-54	安徽	201906027	樟树市庆仁中药饮片有限公司
				FCBZYP-55	贵州	20190501	遵义市银花药业有限公司

110853-201805) 均购自中国食品药品检定研究院; 苍术酮(批号 110726-201819) 购自成都德思特生物科技有限公司; 各对照品质量分数均为 99.99%。

1.3 试剂

无水乙醇为分析纯, 浙江汉诺化工科技有限公司; 乙腈为色谱纯, 美国 Tedia 公司; 水为娃哈哈

纯净水。

2 方法与结果

2.1 饮片炮制全过程样品的制备

将收集到的 5 批白术生品饮片，基于《中国药典》2020 年版结合浙江中医药大学中药饮片有限公司要求，加工成麸炒白术饮片。具体炮制方法：将干燥合格白术，经炙药锅、自控温鼓式炒药机蜜麸炒。蜜麦麸按麸皮 100 kg，炼蜜 30 kg 规定比例拌匀；药物炮炙时，先将蜜炙麸皮撒入热锅内，待冒烟时加入待炮炙品；在炮炙过程中，加入 30 kg 左右白术（白术-蜜麦麸 10:1）；麸炒温度设定 200 ℃，共炒炙 13 min，筛去麸皮，摊凉。炮制过

程中分别于第 1、2、3、4、5、6、10、11、12、13 分钟取样，每次取样量 1 kg 左右，不同时间样品标号分别为①~⑩。

样品经老药工长期经验和专业知识，将不同时间的样品分为生品（①和②）、炮制不及（③~⑥）、成品（⑦和⑧）和炮制太过（⑨和⑩）共 4 类。具体来说，生品切面呈现出黄白色（图 1-A），炮制不及样品切面呈现出淡棕色（图 1-B），成品切面呈现出黄棕色、偶见焦斑（图 1-C），而炮制太过样品切面呈现棕黑色、具浓重焦味（图 1-D）。这 4 个分类和评判标准在实际操作中具有较高的可靠性和实操性。

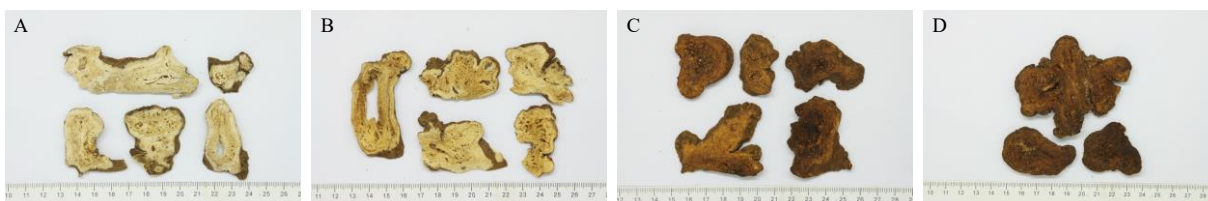


图 1 生白术饮片 (A)、白术炮制不及饮片 (B)、麸炒白术饮片 (C)、白术炮制太过饮片 (D) 的外观

Fig. 1 Appearance of raw AMR pieces (A), insufficient processing of AMR pieces (B), bran fried AMR pieces (C) and excessive processing of AMR pieces (D)

2.2 白术特征成分定量测定

2.2.1 供试品溶液的制备 精密称定样品粉末 1 g，置于 50 mL 离心管中，加入无水乙醇 10 mL，密封，称定质量，超声 10 min，用无水乙醇补足减失的质量。之后将离心管于 4 000 r/min 离心（离心半径约 12 cm）5 min，滤过后取上清液。剩余残渣粉末再加无水乙醇 10 mL，按上述过程重复 3 次，合并 3 次滤液，混匀，0.45 μm 微孔滤膜滤过，取续滤液，即得供试品溶液。

2.2.2 对照品溶液的制备 精密称取白术内酯 I、II、III 和苍术酮对照品适量，置于 25 mL 量瓶中，用甲醇定容，得质量浓度分别为 6.3、6.8、15.7、156.4 μg/mL 的混合对照品溶液。

2.2.3 色谱条件 色谱柱为安捷伦 Zorbax Eclipse XDB-C₁₈ Analytical (250 mm×4.6 mm, 5 μm) 柱。流动相由水和乙腈组成，梯度洗脱条件为 0~1.0 min, 40%~55%乙腈；1.0~6.0 min, 55%~33%乙腈；6.0~7.0 min, 33%~68%乙腈；7.0~14.0 min, 68%乙腈；14.0~15.0 min, 68%~80%乙腈；15.0~19.0 min, 80%~85%乙腈；19.0~20.0 min, 85%~90%乙腈；20.0~34.0 min, 90%乙腈；34.0~34.1 min, 90%~40%乙腈；34.1~40.0 min, 40%乙腈。柱温为 35 ℃；体积流量为 1 mL/min。检测波长随

时间变化：0~16.9 min, 220 nm；16.9~20.0 min, 276 nm；20.0~40.0 min, 220 nm。进样量为 20 μL。

2.2.4 线性关系考察 精密移取 6 个梯度的混合对照品溶液（各梯度中白术内酯 I 的质量浓度分别为 6.3、63.0、126.0、189.0、252.0、315.0 μg/L，白术内酯 II 的质量浓度分别为 6.8、68.0、136.0、204.0、272.0、340.0 μg/L，白术内酯 III 的质量浓度分别为 15.7、157.0、314.0、471.0、628.0、785.0 μg/L；苍术酮的质量浓度分别为 156.4、1 564.0、3 128.0、4 692.0、6 256.0、7 820.0 μg/L），按照“2.2.3”项下方法进样，以质量浓度为横坐标（X），以峰面积为纵坐标（Y），绘制标准曲线以考察线性关系。结果得到线性回归方程分别为白术内酯 I $Y=63.137 X+0.4128$, $r=1.0000$, 线性范围 6.3~315.0 μg/L；白术内酯 II $Y=49.695 X+0.0223$, $r=0.9999$, 线性范围 6.8~68.0 μg/L；白术内酯 III $Y=43.174 X+0.1424$, $r=0.9999$, 线性范围 15.7~785.0 μg/L；苍术酮 $Y=24.069 X+0.1929$, $r=1.0000$, 线性范围 156.4~7 820.0 μg/L；结果表明各对照品质量浓度与峰面积线性关系良好。

2.2.5 精密度考察 取混合对照品溶液（白术内酯 I、II、III 和苍术酮的质量浓度分别为 6.3、6.8、15.7、156.4 μg/L）连续进样 6 次，记录峰面积，计算其

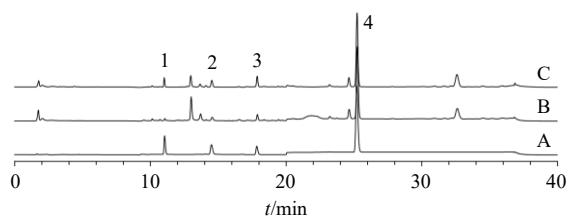
RSD 分别为 1.69%、0.49%、0.84%、0.70%，结果表明该仪器精密性良好。

2.2.6 稳定性考察 取生白术饮片（编号 BZYP-7）供试品溶液于制备后 0、2、4、8、12、24 h 各进样 1 次，记录峰面积，计算白术内酯 I、II、III 和苍术酮峰面积的 RSD 分别为 1.75%、0.81%、1.86%、0.79%，结果表明供试品溶液在 24 h 内稳定性良好。

2.2.7 重复性考察 取 6 份生白术样品（编号 BZYP-7）制备供试品溶液，按照“2.2.3”项下方法进样测定峰面积，计算白术内酯 I、II、III 和苍术酮质量分数的 RSD 分别为 2.39%、2.54%、2.69%、0.02%，结果表明该方法重复性良好。

2.2.8 加样回收率考察 取 6 份生白术样品（编号 BZYP-7），精密称定，按照 1:1 的比例加入对照品，精密加入白术内酯 I、II、III 和苍术酮适量，按照“2.2.3”项下方法进样测定，计算得白术内酯 I、II、III 和苍术酮的平均加样回收率分别为 100.69%、102.57%、99.44%、101.30%，RSD 分别为 0.76%、1.00%、2.32%、0.65%，结果表明该方法准确性良好。

2.2.9 含量测定 对各批次白术生品和麸炒品中的白术内酯 I、II、III 和苍术酮的含量同时进行测定，每份样品平行测定 2 次，取平均值，作为 NIRS 建模的成分含量实测值。供试品与对照品的色谱图见图 2。同时对自行生产的 5 批不同炮制阶段样品的含量进行测定，并绘制含量随时间变化趋势图，结果如图 3 所示。由于白术内酯 I、II、III 的含量较低，故计算了 3 种白术内酯的总量，并将其作为第 5 个指标。结果发现，白术内酯 I、II、III 含量总和的变化趋势与白术内酯 III、II 的趋势相近，其中来自湖南衡岳中药饮片有限公司和江西樟树中药饮片有限公司的饮片在炒制第 11 分钟时含量达到最高，其他饮片基本在第 6~10 分钟含量较高。而白术内



1-白术内酯 III; 2-白术内酯 II; 3-白术内酯 I; 4-苍术酮。
1-atractylenolide III; 2-atractylenolide II; 3-atractylenolide I; 4-atractylone.

图 2 混合对照品 (A)、麸炒白术样品 (B) 和生白术 (C) 的 HPLC-DAD 图

Fig. 2 HPLC-DAD of mixed reference substances (A), bran fried AMR sample (B) and raw AMR sample (C)

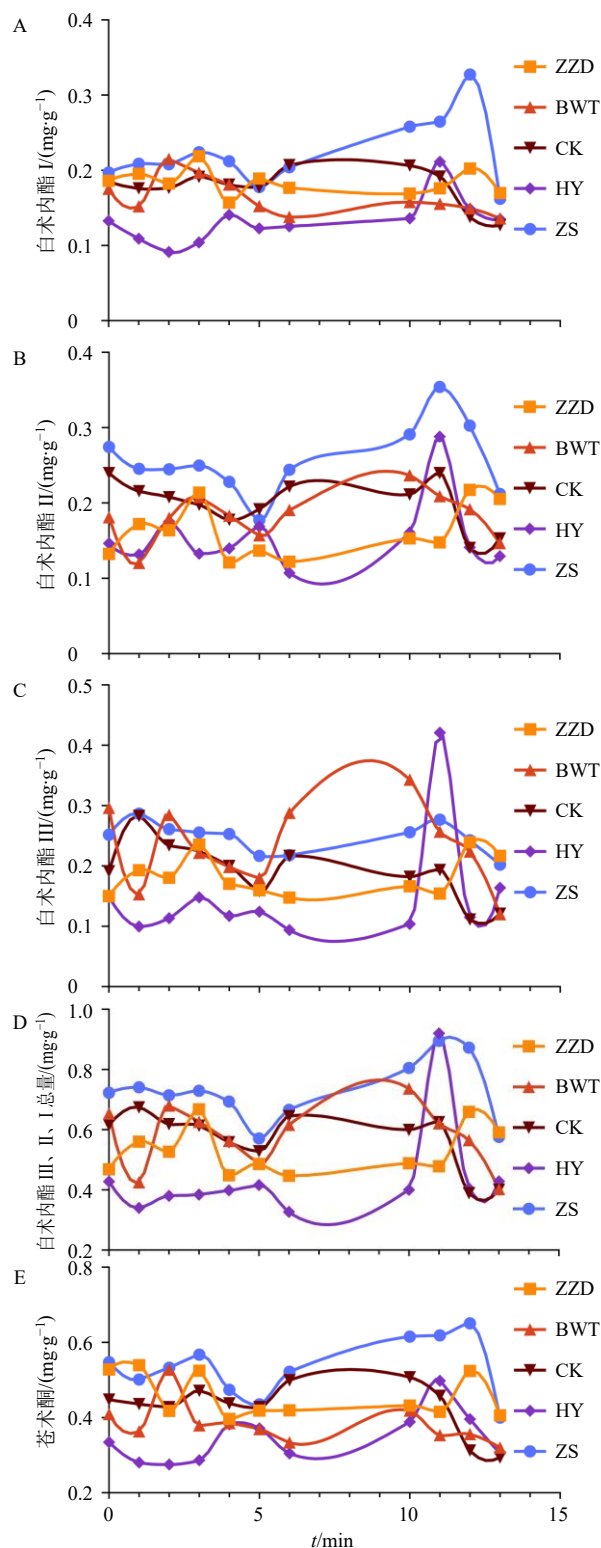


图 3 麸炒白术炮制过程中白术内酯 I、II、III 含量 (A~C) 及白术内酯 III、II、I 总量 (D)、苍术酮含量 (E) 随炮制时间变化趋势

Fig. 3 Changing trends with processing time of atractylenolide I, II, III contents (A—C) and sum of atractylenolides III, II, I contents (D), atractylone content (E) during processing of bran fried AMR

酯 I 的变化趋势与苍术酮含量的变化趋势相似, 含量随时间变化差异小。结合饮片色泽, 认为麸炒白术的最佳炮制时间为 11 min 左右。

2.3 麸炒白术炮制全过程样品 NIRS 的采集

将样品粉碎并过 5 号筛, 每份样品取约 10 g, 混合均匀后放入石英样品杯中, 摊平, 扣除内置背景, 采集光谱图。采样方式为积分球漫反射, 波数区间为 3 999~10 001 cm^{-1} , 分辨率 8.0 cm^{-1} , 温度 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$, 相对湿度 45%~50%。每份样品扫描 3 次, 取其平均光谱作为样品的 NIRS, 获得的 NIRS 图见图 4。

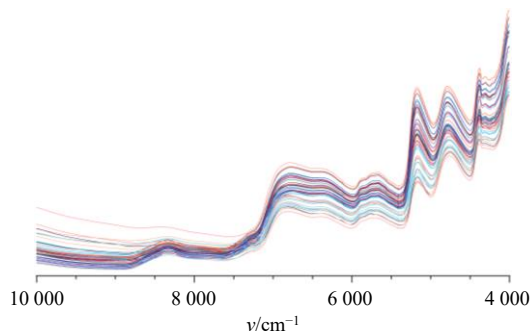


图 4 麸炒白术炮制全过程样品 NIRS 图

Fig. 4 NIRS of whole process of bran fried AMR

2.4 NIRS 定性判别模型的建立

采用 TQ Analyst 9.8 软件量化光谱数据。将获得的数据导入 SIMCA 14.1 软件。选取其中 50 批炮制全过程的白术饮片分为生品、炮制不及、麸炒品以及炮制太过 4 类。采用 OPLS-DA 的方法建立麸炒白术炮制全过程定性判别模型, 所得结果如图 5 所示。以 R^2 和 Q^2 评价模型性能。其中 R^2 代表模型的拟合程度, Q^2 代表模型的预测能力。一般认为, R^2 越接近 1, 模型拟合程度越好, 同时 $Q^2 > 0.5$ 被认为模型具有良好的可预测性^[16]。本研究建立模型的 R^2 为 0.960 且 Q^2 为 0.947, 因此认为模型良好。

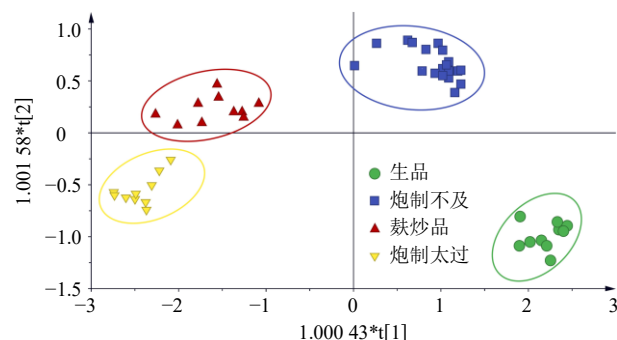


图 5 定性判别模型分类图

Fig. 5 Classification diagram of qualitative discrimination model

整体 4 个类别从右到左分别为生品、炮制不及、麸炒品及炮制太过样品, 炮制太过的样品距离生品最远, 聚类在最左边; 炮制不及样品距离生品最近, 聚类在生品的左边, 而麸炒品则均聚类在炮制不及样品与炮制太过样品的中间。聚类趋势符合饮片炮制全过程的趋势。

进一步采用 200 次置换检验对模型的预测能力进行验证, 结果如图 6 所示。2 条回归线斜率均大于零, 且左侧随机排列得到的 R^2 和 Q^2 均要小于右侧的原始值。 R^2 与 Q^2 均与左侧纵轴相交, R^2 与 y 轴截距小于 0.3 ($R^2 = -0.0095$), 且 Q^2 与 y 轴截距小于 0.05 ($Q^2 = -0.2100$), 认为模型未出现过拟合^[17-18]。结果表明模型可用于区分不同炮制过程的白术。

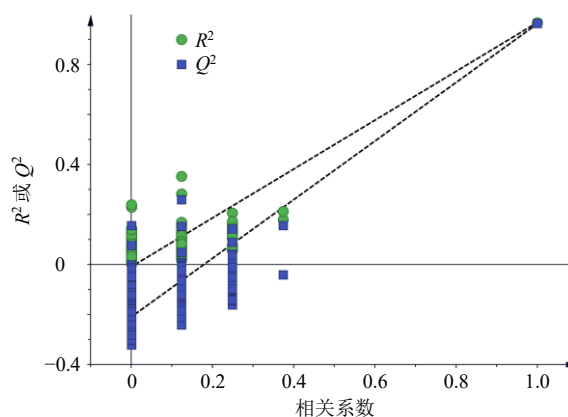


图 6 置换检验验证图

Fig. 6 Permutations verification diagram

2.5 NIRS 定量校正模型的建立

采用 TQ Analyst 9.8 软件, 剔除马氏距离异常的样品。随机将样本组分为 3 个亚组: 校正集、验证集和测试集。以相关系数 (R)、校正均方根误差 (root mean square error of calibration, RMSEC)、预测均方根误差 (root mean square error of prediction, RMSEP) 和性能指数 (performance index, PI) 为评价指标, 筛选光谱的预处理方法。随后, 以相关系数 R 和交叉验证均方根误差 (root mean square error of cross validation, RMSECV) 为指标, 通过交叉验证法, 建立最优校正模型。进一步应用模型快速预测测试集中各成分含量, 与实际值进行比较, 评价模型的预测能力。

2.5.1 校正集和验证集的划分 扫描各批次白术样品得到 NIRS 图如图 7 所示。将样品随机分为校正集与验证集, 各成分的质量分数范围见表 3。结果表明, 各指标成分的验证集质量分数范围完全包含于校正集浓度范围中, 符合建模要求^[19]。

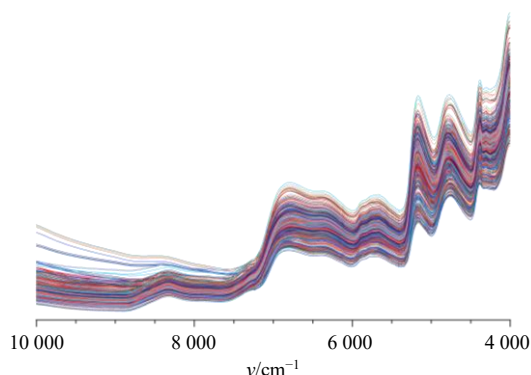


图 7 各批次白术样品 NIRS 图

Fig. 7 NIRS of AMR in different batches

表 3 校正集与验证集的划分

Table 3 Division of calibration set and verification set

成分	质量分数范围/(mg·g ⁻¹)	
	校正集	验证集
白术内酯 III	0.016~0.447	0.023~0.299
白术内酯 II	0.047~0.425	0.091~0.277
白术内酯 I	0.089~0.411	0.094~0.298
苍术酮	0.253~0.993	0.330~0.794
内酯总量	1.910~10.176	2.698~9.085

2.5.2 多元校正技术的选择 常用的化学计量法主要为主成分分析法 (principal component analysis, PCA) 与偏最小二乘法 (partial least squares method, PLS), 结合 R 、RMSEC 和 RMSEP 对所建模型的精确度进行考察, 结果见表 4。 R 用于衡量变量间的线性关系强度和方向, 绝对值越接近 1, 说明线性关系越强。RMSEC 用于反映数据间的离散程度, 值越大, 说明数据分布越分散; 反之, 说明数据分布越集中。RMSEP 用于衡量模型预测的准确性, 值越小, 说明模型的预测精度越高。故好的模型应该具有较低的 RMSEC 和 RMSEP 以及较高的 R 值^[20]。

表 4 多元校正技术 PLS、PCA 对校正模型的影响

Table 4 Influence of multivariate calibration techniques PLS and PCA on calibration model

化学计量法	特征变量	R	RMSEC	RMSEP
PLS	白术内酯 III	0.871 9	0.003 14	0.002 51
	白术内酯 II	0.752 0	0.003 14	0.005 37
	白术内酯 I	0.847 7	0.002 45	0.003 48
	苍术酮	0.642 5	0.094 70	0.093 40
	内酯总量	0.830 1	0.006 86	0.041 90
PCA	白术内酯 III	0.498 0	0.005 26	0.005 94
	白术内酯 II	0.505 8	0.004 05	0.004 60
	白术内酯 I	0.579 0	0.003 63	0.003 77
	苍术酮	0.435 3	0.108 00	0.129 00
	内酯总量	0.505 9	0.010 20	0.011 40

由结果可知, PLS 计量法预测精确度高于 PCA 计量法, 故选择 PLS 计量法建立校正模型。

2.5.3 光谱波段的选择 在建立定量模型时, 光谱信息中包含了一些非有效信息, 因此需要对光谱的波段进行优化筛选, 使模型的精度更加准确。本实验在采用 PLS 法建立定量模型时, 通过 TQ Analyst 软件对光谱波段进行推荐, 同时采用 R 、RMSEC、RMSEP 作为考察指标, 对光谱波段进行优化。最终得出当波段选择为 8 033.95~4 030.50、9 677.05~9 194.93 cm⁻¹ 时, 此时模型的准确度最好。

2.5.4 光谱预处理方法的选择 样品 NIRS 采集时, 由于环境温湿度, 仪器自身条件存在散射光、杂射光, 样品颗粒均匀度等因素导致光谱图不稳定, 掺杂了不必要的信息。因此, 对光谱必须经过预处理, 以提高模型的预测精度。研究采用多元散射校正 (multiplicative scatter correction, MSC)、标准正态变量变换 (standard normal variate transform, SNV)、原始光谱 (spectrum, Sp)、求光谱一阶导数 (first derivative, 1stD)、求光谱二阶导数 (second derivative, 2ndD)、norris 平滑 (norris derivative filter, ND)、Savitzky-Golay 卷积平滑 (Savitzky-Golay filter, SG) 和无平滑 (no smoothing, NS) 对光谱进行预处理同样以 R 、RMSEC、RMSEP 为考察指标, 结果见表 5。采用 “MSC+2ndD+NS” 预处理方法时, R 值最高, RMSEC、RMSEP 值最小。故采用 “MSC+2ndD+NS” 对光谱进行预处理。

2.5.5 主因子数的选择 主因子数的优化是建立模型的重要步骤, 反映的是白术被测组分的光谱变化, 主因子数的改变, 会影响 PLS 方法建立模型时的预测结果。在确定一个校准集中的样本个数时, 当主因子数选取过多时, 会产生噪声, 出现 “过拟合” 现象; 当主因子数选取太少时, 光谱中可能的有用信息会丢失, 从而导致模型的预测能力就会下降。RMSECV 和预测残差平方和 (predicted residual sum of squares, PRESS) 被用作指标, 以探究主因子数大小对白术内酯 III、II、I、苍术酮和白术内酯总和的影响。当主因子数分别为 9、9、9、9 和 9 时, 模型的 RMSECV 值最低, 预测精度高。

2.5.6 异常值的剔除 根据光谱分布差异计算马氏距离 [横坐标的 Rank 是表示对数据点马氏距离值的排序结果。在异常值的检测中, 认为 Rank 越高的样本 (距离越大), 越可能是异常值], 马氏距离分布图见图 8, 经光谱 Outliers 优化, 本研究所采用的样

表 5 不同光谱预处理方法对定量模型的影响

Table 5 Effects of different spectral pretreatment methods on quantitative model

指标	预处理方法	<i>R</i>	RMSEC	RMSEP	预处理方法	<i>R</i>	RMSEC	RMSEP
白术内酯 III	MSC+Sp+NS	0.257 8	0.005 98	0.003 65	SNV+Sp+NS	0.259 5	0.005 98	0.003 43
	MSC+1stD+NS	0.249 9	0.005 99	0.003 15	SNV+1stD+NS	0.644 1	0.004 73	0.002 98
	MSC+2ndD+NS	0.375 7	0.005 73	0.001 87	SNV+2ndD+NS	0.371 9	0.005 74	0.002 57
	MSC+Sp+SG	0.257 8	0.005 98	0.003 65	SNV+Sp+SG	0.259 5	0.005 98	0.003 43
	MSC+1stD+SG	0.629 9	0.004 81	0.002 14	SNV+1stD+SG	0.631 6	0.004 80	0.001 69
	MSC+2ndD+SG	0.292 5	0.005 92	0.003 06	SNV+2ndD+SG	0.299 0	0.005 90	0.002 22
	MSC+1stD+ND	0.243 2	0.006 00	0.002 71	SNV+1stD+ND	0.244 4	0.006 00	0.002 02
	MSC+2ndD+ND	0.264 5	0.005 97	0.003 69	SNV+2ndD+ND	0.271 5	0.005 96	0.003 47
白术内酯 II	MSC+Sp+NS	0.013 1	0.004 97	0.010 70	SNV+Sp+NS	0.174 8	0.004 92	0.008 88
	MSC+1stD+NS	0.126 0	0.004 95	0.012 70	SNV+1stD+NS	0.123 6	0.004 96	0.013 20
	MSC+2ndD+NS	0.268 5	0.004 81	0.011 90	SNV+2ndD+NS	0.270 6	0.004 81	0.012 50
	MSC+Sp+SG	0.103 1	0.004 97	0.010 70	SNV+Sp+SG	0.174 8	0.004 92	0.008 88
	MSC+1stD+SG	0.126 0	0.004 95	0.012 70	SNV+1stD+SG	0.123 5	0.004 96	0.013 20
	MSC+2ndD+SG	0.119 0	0.004 96	0.014 20	SNV+2ndD+SG	0.117 2	0.004 96	0.014 30
	MSC+1stD+ND	0.126 0	0.004 95	0.012 70	SNV+1stD+ND	0.123 6	0.004 96	0.013 20
	MSC+2ndD+ND	0.113 7	0.004 96	0.013 40	SNV+2ndD+ND	0.111 8	0.004 96	0.013 70
白术内酯 I	MSC+Sp+NS	0.487 3	0.003 00	0.009 20	SNV+Sp+NS	0.488 6	0.002 99	0.006 47
	MSC+1stD+NS	0.504 4	0.002 96	0.001 62	SNV+1stD+NS	0.509 9	0.002 95	0.009 34
	MSC+2ndD+NS	0.676 6	0.002 53	0.001 09	SNV+2ndD+NS	0.687 4	0.002 49	0.004 48
	MSC+Sp+SG	0.487 3	0.003 00	0.009 22	SNV+Sp+SG	0.488 6	0.002 99	0.006 47
	MSC+1stD+SG	0.504 4	0.002 96	0.001 62	SNV+1stD+SG	0.509 8	0.002 95	0.009 20
	MSC+2ndD+SG	0.696 7	0.002 46	0.003 73	SNV+2ndD+SG	0.699 3	0.002 45	0.004 43
	MSC+1stD+ND	0.503 5	0.002 96	0.001 53	SNV+1stD+ND	0.508 2	0.002 95	0.007 94
	MSC+2ndD+ND	0.499 7	0.002 97	0.001 84	SNV+2ndD+ND	0.508 7	0.002 95	0.001 49
苍术酮	MSC+Sp+NS	0.518 1	0.075 80	0.027 10	SNV+Sp+NS	0.519 7	0.075 70	0.020 00
	MSC+1stD+NS	0.532 1	0.075 00	0.048 00	SNV+1stD+NS	0.538 0	0.074 70	0.030 40
	MSC+2ndD+NS	0.907 1	0.037 30	0.053 90	SNV+2ndD+NS	0.908 9	0.037 00	0.063 90
	MSC+Sp+SG	0.518 1	0.075 80	0.027 10	SNV+Sp+SG	0.519 7	0.075 70	0.020 00
	MSC+1stD+SG	0.532 1	0.075 00	0.048 40	SNV+1stD+SG	0.538 0	0.074 70	0.030 60
	MSC+2ndD+SG	0.704 1	0.062 90	0.070 90	SNV+2ndD+SG	0.735 9	0.060 00	0.093 40
	MSC+1stD+ND	0.532 0	0.075 00	0.047 90	SNV+1stD+ND	0.537 7	0.074 70	0.029 40
	MSC+2ndD+ND	0.557 9	0.073 60	0.033 30	SNV+2ndD+ND	0.523 8	0.075 50	0.041 40
白术内酯总和	MSC+Sp+NS	0.326 5	0.011 80	0.004 44	SNV+Sp+NS	0.330 1	0.011 80	0.004 94
	MSC+1stD+NS	0.323 5	0.011 80	0.004 94	SNV+1stD+NS	0.330 0	0.011 80	0.006 34
	MSC+2ndD+NS	0.374 9	0.011 50	0.020 50	SNV+2ndD+NS	0.369 9	0.011 60	0.023 30
	MSC+Sp+SG	0.326 5	0.011 80	0.004 44	SNV+Sp+SG	0.330 1	0.011 80	0.004 94
	MSC+1stD+SG	0.323 2	0.011 80	0.005 00	SNV+1stD+SG	0.630 4	0.009 67	0.014 40
	MSC+2ndD+SG	0.340 5	0.011 70	0.006 98	SNV+2ndD+SG	0.687 3	0.009 04	0.024 10
	MSC+1stD+ND	0.320 9	0.011 80	0.005 37	SNV+1stD+ND	0.379 4	0.011 50	0.005 44
	MSC+2ndD+ND	0.331 9	0.011 70	0.003 89	SNV+2ndD+ND	0.342 3	0.011 70	0.004 33

品均符合要求，无异常值。

2.5.7 定量模型优化结果 以筛选后的最优预处理方法作为参数评价指标，建立定量模型。即采用 PLS 法建立校正模型，检测 8 033.95~4 030.50 cm⁻¹ 和 9 677.05~9 194.93 cm⁻¹ 波段光谱，并采用 MSC+

2ndD+NS 对光谱进行预处理。具体模型参数见表 6，各个变量实际值与预测值的相关性散点图见图 9，5 个特征变量的 *R* 值均大于 0.96，RMSEC 值除苍术酮为 0.032 3 外，其余变量均小于 0.003，RMSEP 值除苍术酮为 0.085 3 外，其余变量均小于 0.007。

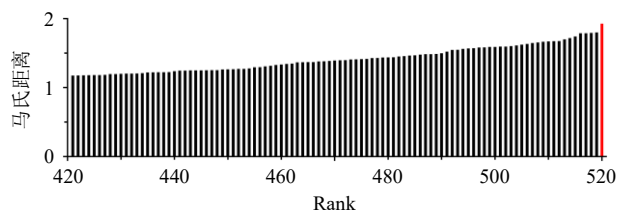


图 8 异常值检验结果

Fig. 8 Test results of outliers

表 6 各变量定量模型参数评价指标

Table 6 Parameters evaluation indexes of quantitative models of various variables

序号	变量	<i>R</i>	RMSEC	RMSEP	主因子数
1	白术内酯 III	0.967 1	0.001 50	0.003 90	9
2	白术内酯 II	0.962 9	0.001 17	0.003 32	9
3	白术内酯 I	0.964 4	0.001 04	0.001 97	9
4	苍术酮	0.960 1	0.032 30	0.085 30	9
5	白术内酯总量	0.963 6	0.002 95	0.006 97	9

2.5.8 定量模型的验证 以确保所建立的定量模型的准确性,本研究选用 13 个未用于建模的样品作为预测集,将其光谱输入定量模型中。将得到的预测值对比样品实际测量值,记录相对偏差大小,从而考察模型的可信度与准确度,结果见表 7。根据结果显示,白术内酯 III 的预测值与实际值的相对偏差最小值为 0.54%,最大值为 9.52%;白术内酯 II 指标的相对偏差最小值为 0.45%,最大值为 7.19%;白术内酯 I 指标的相对偏差最小值为 0.41%,最大值为 7.81%;苍术酮指标的相对偏差最小值为 0.10%,最大值为 8.51%;白术内酯总量指标的相对偏差最小值为 0.40%,最大值为 4.35%,均小于 10%,表明模型准确度良好。

3 讨论

中药饮片质量安全关系中药饮片的临床安全和有效应用,尽管已初步构建了中药饮片标准化研究体系,但是现行的饮片质量标准中仍然存在着缺乏整体识别技术及标准体系不健全等关键问题;质量控制存在仅凭经验判断,检测耗时较长,难以快速判断饮片质量等突出问题,集中体现在中药饮片的质量控制指标没有体现炮制特色,缺乏炮制后中药饮片的整体质量识别技术。

《中国药典》2020 年版对多数中药饮片的炮制方法未做出明确规定,而各省级炮制规范又多有不同,导致炮制过程缺乏可控的技术参数,难以保证中药饮片质量的稳定均一^[21]。而中药饮片在实际炮制过程中,常常需要富有经验的老药工判断饮片的炮制终点,避免因炮制不及或炮制太过影响饮片质

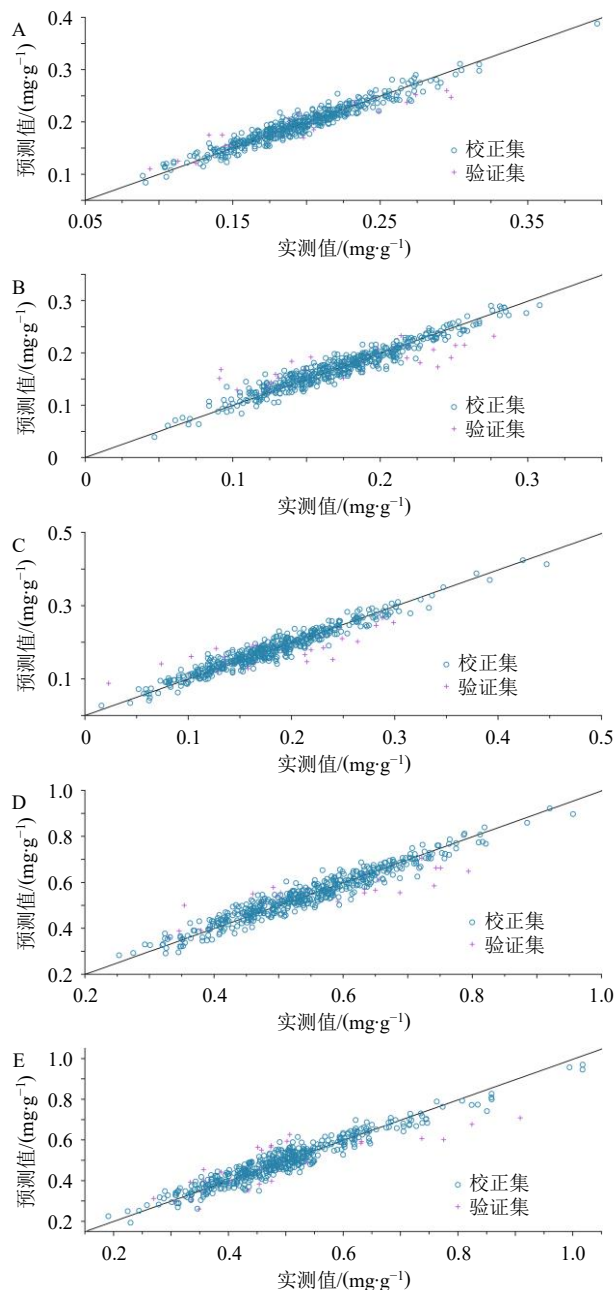


图 9 白术内酯 I、II、III 含量 (A~C) 及白术内酯 III、II、I 含量总和 (D)、苍术酮含量 (E) 实测值与预测值的相关性

Fig. 9 Correlation between calculated values and actual values of atractylenolide I, II, III contents (A—C) and sum of atractylenolides III, II, I contents (D), atractylon content (E)

量。因此,亟需通过现代科学技术,如电子感光技术、NIRS 技术等进行过程控制^[22-23],将炮制终点进行量化^[24]。故本研究依据《中国药典》2020 年版,结合饮片公司实际生产工艺,对 5 批不同来源的白术饮片进行炮制。并根据经验获得生品、炮制不及、成品和炮制太过 4 个不同炮制阶段的样品。

表 7 预测值与实际值相对偏差的绝对值 ($n = 2$)
Table 7 Absolute value of relative deviation between
predicted value and actual value ($n = 2$)

序号	相对偏差的绝对值/%				
	白术内酯 III	白术内酯 II	白术内酯 I	苍术酮	白术内酯总和
1	7.78	4.55	5.03	0.15	0.92
2	1.06	3.37	0.78	1.34	1.84
3	1.72	3.86	0.41	6.90	1.69
4	2.10	2.46	2.99	3.45	0.40
5	1.81	3.24	2.33	3.58	1.53
6	2.67	4.85	2.46	0.10	1.98
7	8.59	3.83	3.09	2.10	4.35
8	0.54	0.86	2.27	1.23	0.63
9	5.46	7.19	0.48	1.42	4.04
10	0.74	2.55	7.18	0.25	1.19
11	9.52	5.79	2.73	1.17	3.65
12	7.14	0.45	2.03	2.38	0.78
13	1.95	2.28	7.81	8.51	3.25

化学模式识别作为化学计量学的分支,是利用统计学、数学等工具从化学测量数据中识别和分类样本,可分为无监督和有监督方法^[25]。前者只有样本的光谱数据,但样本的类别未知,通过样品本身的光谱信息实现分类,包括 PCA 和 HCA 等。后者是用一组已知类别的样本作为训练集建立模型,再利用模型对待测样本的类别进行预测,包括 PLS-DA、支持向量机 (support vector machine, SVM) 和 ANN 等^[26]。因此,有必要利用化学模式识别技术建立数学模型,定性区分不同炮制阶段的麸炒白术饮片。通过 SIMCA 软件采用有监督的 OPLS-DA 方法进一步分析 NIRS 数据。建立的麸炒白术炮制全过程定性判别模型,能成功将炮制全过程饮片分成成品、炮制不及、麸炒品和炮制太过 4 类。且模型经置换检验表明模型预测准确度良好。由此说明麸炒白术炮制全过程定性判别模型建立成功,可在饮片生产过程中用于快速区分不同炮制程度的麸炒白术饮片,量化炮制终点。

为了在饮片生产过程中更直观地了解白术特征成分的含量,研究采用 TQAnalyst 软件结合化学计量学,建立了 5 种指标的近红外定量预测模型。影响 NIRS 定量分析模型的主要因素有标准样品自身含量的准确性、样品均匀性、标准样品数量、光谱采集方式和建模过程光谱范围的选择等。因此本研究在保证标准样品含量和实验分析操作的准确性条件下,放入平行样本以增大标准样本量和实验样本量以保证所建立模型的准确性。比较了 PLS 和

PCA 2 种最常用的多元校正技术对模型预测的精确度。PLS 与 PCR 的差异在于,PLS 在对 X 矩阵进行主成分分析的同时,也对 Y 矩阵进行了相应的处理,进一步提高了方法的可靠性,且速度快、性能好^[27]。根据结果,最终采用 PLS 法建立了校正模型。进一步由于 NIRS 的复杂性,需要对光谱进行预处理。SNV 和 MSC 方法在不改变光谱形状的情况下消除了加性和乘性基线变化。1stD 消除了附加基线,2ndD 也删除了乘法基线。然而,使用导数的缺点是光谱形状不可避免地会发生变化,并且噪声会被大大放大^[28]。因此,有必要结合多种方法对光谱进行预处理。通过比较结果发现,特征成分在“MSC+2ndD+NS”处理后最佳。最后,根据未用于建模的样品对模型进行了验证评价,其误差均小于 10%,表明所建的 5 种指标定量模型性能好。由于白术内酯 I、II、III 的含量较低,因此白术内酯总量指标的增加也十分必要。

此外,本研究还采用 HPLC-DAD 法对不同炮制阶段的样品中的 4 种特征成分进行含量测定,结果发现,白术内酯 I、II、III 和苍术酮的含量随炮制时间的增加,均呈现先上升后下降的趋势。查阅相关文献,发现与费莹等^[29]研究结果相似。认为麸炒白术的最佳炮制时间为 11 min 左右。但由于样本量不足,可能存在个体差异导致含量趋势结果不可靠。后续进一步采购不同来源多个批次的样品,通过扩大数据样本,以验证并完善结果。

综上,本研究采用 NIRS 技术结合化学计量学首次实现了麸炒白术炮制全过程的定性判别,同时建立了特征成分定量的 NIRS 模型,验证误差小于 10%。提示本研究建立的近红外定性定量模型在饮片炮制过程中对炮制终点的鉴定有较好的应用前景。待进一步与饮片炮制生产结合,放大 NIRS 模型,可实现快速检测特征成分在炮制生产过程中的含量,有望为中药饮片炮制终点的在线监测研究提供研究基础和方法参考,并为麸炒白术炮制前后质量控制提供理论依据。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2020: 108.
- [2] 赵文龙, 吴慧, 单国顺, 等. 麸炒白术“减酮减燥, 增酯增效”炮制理论的再印证 [J]. 中国中药杂志, 2013, 38(20): 3493-3497.
- [3] 李尧. 不同白术饮片对脾虚湿困证大鼠胃肠功能及肠道菌群的影响 [D]. 济南: 山东中医药大学, 2019.

- [4] 陈祥胜. 焦苍术长于“健脾止泻”物质基础及其作用机理的研究 [D]. 武汉: 湖北中医药大学, 2019.
- [5] 丁逸雪, 徐继校, 吴威, 等. HPLC 法同时测定白术中 4 种倍半萜 [J]. 中成药, 2020, 42(4): 927-931.
- [6] 吴晓莹, 张安然, 杨丹阳, 等. 基于 UPLC-Q-TOF-MS 分析白术及其不同炮制品化学成分及其差异 [J]. 时珍国医国药, 2023, 34(10): 2395-2403.
- [7] 李然, 李静, 徐长琼, 等. 基于 GC-MS 指纹图谱技术结合多元统计分析鉴别不同产地白术的研究 [J]. 广东药科大学学报, 2021, 37(2): 30-39.
- [8] Ming J, Liu M J, Lei M, *et al.* Rapid determination of the total content of oleanolic acid and ursolic acid in *Chaenomelis Fructus* using near-infrared spectroscopy [J]. *Front Plant Sci*, 2022, 13: 978937.
- [9] Zhang C, Su J H. Application of near infrared spectroscopy to the analysis and fast quality assessment of traditional Chinese medicinal products [J]. *Acta Pharm Sin B*, 2014, 4(3): 182-192.
- [10] Boido E, Fariña L, Carrau F, *et al.* Application of near-infrared spectroscopy/artificial neural network to quantify glycosylated norisoprenoids in Tannat grapes [J]. *Food Chem*, 2022, 387: 132927.
- [11] Zhang J B, Li Y, Wang B, *et al.* Rapid evaluation of *Radix Paeoniae Alba* and its processed products by near-infrared spectroscopy combined with multivariate algorithms [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2023, 415(9): 1719-1732.
- [12] Pezzei C K, Schönbichler S A, Hussain S, *et al.* Near-infrared and mid-infrared spectroscopic techniques for a fast and nondestructive quality control of *Thymi Herba* [J]. *Planta Med*, 2018, 84(6/7): 420-427.
- [13] Si L T, Ni H F, Pan D Y, *et al.* Nondestructive qualitative and quantitative analysis of Yaobitong Capsule using near-infrared spectroscopy in tandem with chemometrics [J]. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 2021, 252: 119517.
- [14] 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.
- [15] Zhang Z Y, Hao N, Wang L, *et al.* Rapid quality assessment of *Gentianae Macrophyllae Radix* based on near-infrared spectroscopy and capillary electrophoresis [J]. *Electrophoresis*, 2023, 44(13/14): 1068-1079.
- [16] Triba M N, Le Moyec L, Amathieu R, *et al.* PLS/OPLS models in metabolomics: The impact of permutation of dataset rows on the K-fold cross-validation quality parameters [J]. *Mol Biosyst*, 2015, 11(1): 13-19.
- [17] Yoon D, Shin W C, Lee Y S, *et al.* A comparative study on processed *Panax ginseng* products using HR-MAS NMR-based metabolomics [J]. *Molecules*, 2020, 25(6): 1390.
- [18] Du C, Huang Z H, Wei B, *et al.* Comprehensive metabolomics study on the pathogenesis of anaplastic astrocytoma via UPLC-Q/TOF-MS [J]. *Medicine*, 2022, 101(31): e29594.
- [19] 童枫, 徐芳芳, 闫逸伦, 等. 热毒宁注射液金银花和青蒿(金青)萃取过程中固形物含量近红外光谱在线监测模型的建立及萃取终点判断研究 [J]. 中草药, 2024, 55(19): 6555-6565.
- [20] Zhan H, Fang J, Tang L Y, *et al.* Application of near-infrared spectroscopy for the rapid quality assessment of *Radix Paeoniae Rubra* [J]. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 2017, 183: 75-83.
- [21] 刘梦云, 闫小景, 王宸, 等. 基于多指标-响应面法优选甘草制巴戟天工艺及其总寡糖体外抗氧化活性研究 [J]. 中草药, 2024, 55(23): 7989-7998.
- [22] 史亚博, 傅饶, 李铭轩, 等. 基于电子感官技术的醋香附饮片不同炮制程度判别及炮制终点量化研究 [J]. 中国中药杂志, 2023, 48(18): 5003-5013.
- [23] 田莹, 赵洁, 瞿海斌. 基于近红外光谱技术的银杏叶滴丸熔融物料混合过程监测方法的开发 [J]. 中草药, 2023, 54(13): 4137-4143.
- [24] 李涛, 莫雪林, 程雪娇, 等. 中药饮片“炮制经验”客观化研究的思考 [J]. 时珍国医国药, 2016, 27(12): 2919-2922.
- [25] Liu P, Wang J, Li Q, *et al.* Rapid identification and quantification of *Panax notoginseng* with its adulterants by near infrared spectroscopy combined with chemometrics [J]. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 2019, 206: 23-30.
- [26] Yuan L B, Meng X R, Xin K H, *et al.* A comparative study on classification of edible vegetable oils by infrared, near infrared and fluorescence spectroscopy combined with chemometrics [J]. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 2023, 288: 122120.
- [27] Liu C Y, Zhang X L, Nguyen T T, *et al.* Partial least squares regression and principal component analysis: Similarity and differences between two popular variable reduction approaches [J]. *Gen Psychiatr*, 2022, 35(1): e100662.
- [28] Ji Q G, Li C F, Fu X S, *et al.* Protected geographical indication discrimination of Zhejiang and non-Zhejiang *Ophiopogonis japonicus* by near-infrared (NIR) spectroscopy combined with chemometrics: The influence of different stoichiometric and spectrogram pretreatment methods [J]. *Molecules*, 2023, 28(6): 2803.
- [29] 费莹, 王娜妮, 李洪玉, 等. 炮制工艺对白术挥发油组成及 3 种白术内酯含量的影响研究 [J]. 中华中医药学刊, 2016, 34(2): 418-421.

[责任编辑 郑礼胜]