

近红外光谱技术在药食两用植物资源开发中的应用

李璐^{1,2}, 郝果¹, 陈乐², 张华峰², 高旭辉³, 董文君¹

(1.富平县检验检测中心, 陕西 富平 711700; 2.陕西师范大学 中俄食品与健康科学国际联合研究中心/食品工程与营养科学学院, 陕西 西安 710119; 3.陕西省计量科学研究院, 陕西 西安 710100)

摘要: 近些年来, 各国对或国际上对药食两用植物的关注度日益升温, 对于这些药食两用植物的有效成分以及是否被掺假等一些质量问题更是引起人们的高度重视。近红外光谱技术在近年来逐渐成为可以进行快速测定、操作简单、不破坏样品、几乎不需要前处理、无污染等集诸多优点于一体的现代高新技术。本文旨在对近红外光谱在药食两用植物中的应用, 尤其是对其在淫羊藿中的最新应用进行了综述。

关键词: 近红外光谱;药食两用植物;淫羊藿

Near Infrared Spectroscopy in research and development of medicinal and edible plants and implications for research *Epimedium brevicornu*

Li Lu^{1,2}, Hao Guo¹, Chen Le², Zhang Huafeng², Gao Xuhui³, Dong Wenjun¹

(1. Fuping County Inspection and Testing Center, Fuping 711700, China; 2. International Joint Research Center of Shaanxi Province for Food and Health Sciences, College of Food Engineering and Nutritional Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710119, China; 3. Shaanxi Institute of Metrology Science, Xi'an 710100, China)

Abstract: In recent years, the attention of countries or international on medicinal and edible plants have heated up, the active ingredient of these plants, which is adulterated or not and some other quality problems is attracting people's more attention. Near Infrared Spectroscopy has become a modern high-tech which with many advantages, such as determining quickly, the operation is simple, does not destroy the sample, almost no pretreatment and pollution. This article is intended to the application of near-infrared spectroscopy in medicinal and edible plants, especially its latest applications in *Epimedium brevicornu* were reviewed.

Keywords: Near infrared spectroscopy; medicinal and edible plants; *Epimedium brevicornu*

根据 2002 年 2 月份国家卫生部（现国家卫生和计划生育委员会）颁布实施的《卫生部关于进一步规范保健食品原料管理的通知》，既是食品又是药品的物品共有 87 种，可用于保健食品的物品共有 114 种。其中，既能被人们当作食物或食品原辅料食用、又能当作中药材防治疾病的药食两用植物约有 160 种^[1]。我国的药食两用植物资源分布广泛、种类丰富，在综合开发利用方面的应用前景十分广阔，受到了国内外食品、医药领域学者的普遍关注^[1,2]。药食两用植物的生长发育、收获、加工和销售过程受到很多因素的影响，其品质检验与质量控制问题越来越引起社会各界的重视^[3-5]。通常，检测药食两用植物中蛋白质、氨基酸的方法主要包括凯氏定氮法、自动分析仪法、电泳法、质谱法等，检测多糖的方法主要包括苯酚-硫酸法、核磁共振法等，检测矿质元素、重金属的方法主要包括原子吸收光谱法（包括火焰法和石墨炉法）、原子荧光光谱法、电感耦合等离子体发射光谱法或质谱法等，检测萜类、黄酮类、生物碱、甾体等生物活性成分的方法主要包括紫外可见分光光度法、荧光分光光度法、薄层色谱法、高效液相色谱法、液质联用法等^[6]。这些定性、定量分析方法具有很多优点，但是也存在一些问题，诸如操作繁琐、耗时、成本较高、实验条件苛刻等^[7,8]。近红外光谱分析是最近几年迅速发展起来的高新技术方法，它具有快速、精确、无损（不破坏、消耗样品）、无污染、能同时测定多个成分、适于在线实时检测等优点^[9]，在食品、医药、农业等领域具有重要用途。本文系统介绍近红外光谱技术在药食两用植物研究与开发中的应用现状，并通过对近红外光谱技术优缺点的分析，展望其发展前景，为药食两用植物资源开发与利用提供参考。

1 近红外光谱检测技术流程

近红外光是一种电磁波，波长范围为 780~2526nm（12820~3959cm⁻¹），介于可见光和中红外光之间的，包括短波（700~1100nm）、长波（1100~2500nm）两个区域。近红外光是由分子振动的非谐性引起的分子振动从基态向高能级跃迁产生的，主要反映在含氢基团（C-H，N-H，O-H）振动的倍频、差频、合频吸收带的叠加吸收等。近红外光谱具有丰富的结构和组成信息，因此特别适用于含氢有机物质如农产品、植物、食品和药品等的物化参数测量。但是近红外光谱的吸收带比较宽而且重叠严重，因而需要采用化学计量学方法建立合适的校正模型才能得到满意可靠的结果^[9]。近红外检测的一般步骤如图 1。

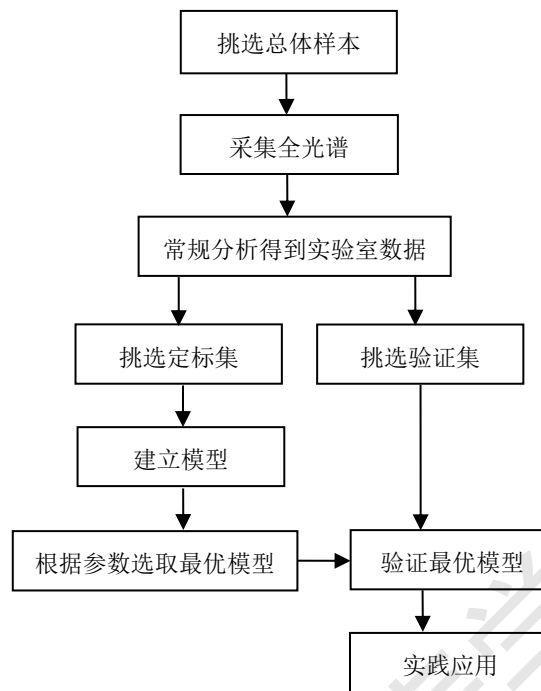


图1 近红外检测流程图

Fig.1 Flow chart of near infrared spectroscopy detection

2 近红外光谱技术应用

2.1 药食两用植物的道地性鉴定与真伪鉴别

药食两用植物中有效成分的种类与水平往往受到遗传因素和环境因素（如温度、湿度、光照、降水量、水质、土壤、地势、伴生群落植物、微生物、收获时期、加工方式、贮存方法等）的影响^[10,11]。不同品种淫羊藿中朝藿定 A、朝藿定 B、朝藿定 C 和淫羊藿苷 4 种标志化合物的含量差异很大^[12]，本课题组建立了淫羊藿标志化合物的近红外漫反射光谱检测技术。在中药学理论中，通常把中草药在一定的生态地理环境下所表现出的优品质、高功效特征称为道地性（*geoherbalism*）。鉴定药食两用植物的道地性、甄别赝品和掺假物品，有助于为食品、医药工业提供质量稳定、功效可靠的原材料。近红外光谱技术避免了传统经验鉴别技术中人为因素对质量判定的干扰，克服了理化检验技术存在的样品处理繁琐的问题，在药食两用植物的道地性鉴定与真伪鉴别中显示出良好的应用前景。

2.1.1 药食两用植物的产地鉴别

产地是影响药食两用植物道地性的重要因素。杭白菊、秦贝母、党参、川芎等药食两用植物的名称中就蕴含着产地要求。采用近红外光谱技术鉴定党参的原产地，预测模型经

随机森林和 k 近邻方法处理后, 准确率可达 94%^[10]。以紫花前胡素为标志化合物建立的当归产地近红外检测技术, 能够准确区分中国、韩国产当归^[13]。采用近红外光谱技术鉴别枇杷的品种与产地, 证明神经网络方法与主成分分析方法相结合可以有效降低光谱噪音并保留原料信息, 鉴别结果的准确性较高^[14]。应用近红外光谱对淫羊藿进行产地鉴别, 前馈人工神经网络和支持向量机定性识别方法都可以快速准确地鉴别甘肃、陕西和辽宁三个不同产区的淫羊藿^[15]。

2.1.2 药食两用植物样品真伪与掺假甄别

当前药食两用植物市场上以劣充好、以假乱真的现象十分突出。采用移动窗口偏最小二乘法、最小二乘支持向量机、主成分分析等建立的近红外漫反射光谱技术能够准确检出西洋参中混杂的人参, 判别正确率高达 100%^[16]。建立了检测藕粉掺假的近红外光谱分析方法, 当藕粉样品中掺杂的其它淀粉(如木薯、甘薯、土豆和玉米淀粉)含量超过 5%时即可准确检测^[17]。近红外光谱技术可以应用于川贝母快速辨识, 结合主成分分析判别分析、偏最小二乘判别分析、最小二乘支持向量机 3 种真伪辨识模型, 准确率依次为 98.75%、98.75%、97.50%^[18]。利用原始光谱结合主成分分析可实现新会陈皮粉与假冒陈皮粉(砂糖橘果皮、沃柑果皮、蜜橘果皮、椪柑果皮、普洱茶水浸泡的沃柑果皮、普洱茶水蒸煮的沃柑果皮、豆浆粉、面粉、红薯粉)的准确鉴别, 经单一及组合预处理优化后可实现对掺假陈皮粉的准确鉴别^[19]。

2.2 药食两用植物活性成分的无损检测

运用近红外光谱学对药食两用植物的特有成分进行不同程度的定性和定量分析, 不仅不会破坏样品而且快速, 可以达到无损快速定量分析, 如 Lin 使用近红外光谱技术结合不同的多元校正的数学处理方法测定太子参中的游离氨基酸含量, 结果表明所建立的 BP 神经网络模型优于偏最小二乘、k-偏最小二乘、支持向量机模型, BP 神经网络模型的相关系数达到 0.889^[20]。近红外技术模型可同时快速测定来自不同地理区域的黄芩和炙黄芩中的黄芩苷、黄芩素与汉黄芩素, 方法准确稳定^[21]。近红外光谱技术可以有效反映西洋参提液中人参皂苷含量变化^[22]。

2.3 药食两用植物的在线实时检测

在药食两用植物的生产过程中利用近红外光谱学可以进行实时监控, 如 Wu 等人, 应用近红外光谱对赤芍的提取工艺进行在线实时监控, 采用偏最小二乘回归的定标模型对总

固体、芍药苷、和苯甲酸这三个参数进行考察，为了达到实时监测的目的，使光纤探头插入在提取过程中的流动池内以此开发近红外定标模型，最终成功的建立了模型，并对提取过程提供了实时监测数据和及时反馈信息，研究还表明流速和气泡对光谱吸收和基线有一定的影响^[23]。Moscetti 等人采用近红外方法对寄生于栗子内部的有害昆虫进行筛选检测，相比传统的浮选分选方法，近红外检测方法的分类准确率平均为 55.3%，为在线筛选设备提供了理论基础并且预测了他的可行性^[24]。

2.4 药食两用植物的安全性检测

药食两用植物作为即可食用又可药用的两用植物，再加之当今社会人们对食品及药品安全性的高度重视，就必须对其进行微生物学的检测及毒性检测，刘聪等采用近红外技术建立了室温贮藏条件下鲜枣内霉菌菌落总数变化的动力学模型，经过多元散射校正处理，用多元线性回归方法优化，得到的霉菌菌落总数模型，校正集相关系数 r 为 0.920^[25]，吕萍采用近红外对生姜的有机磷农药残留量进行检测，经模型预测得出运用最小二乘支持向量机建立的生姜中敌敌畏含量的定量分析模型和运用联合区间偏最小二乘法建立的生姜中甲胺磷农药含量的定量分析模型的效果最优，两个模型的校正集相关系数 r 分别为 0.8879、0.8342 预测集的相关系数 r 分别为 0.8862、0.7983，结果表明可以利用近红外光谱技术对药食两用植物生姜农药残留无损检测是可行的^[26]。

3 结论

近红外光谱分析技术作为一种快速、有效、无损的现代检测技术，用于药食两用植物的质量控制，不仅节约检测时间、缩短检测步骤、减少成本，而且对于药食两用植物提供了定性定量检测的理论依据。笔者认为还应该做到以下两点：（1）药食两用植物的多组分分析还是不够完善，应该对所有有效成分都进行建模后，将所有模型合并，改进软件，建立新的模型，使得再次扫描样品时能一次性检测出所需要的成分含量，但是这项工作的的工作量大，不仅需要大量的样品进行建模，而且还需要研究者有相对扎实的数理基础。因此应该将化学分析者和软件学者结合起来研发该软件，这样就能够更加的专业的建立有效的软件及模型，进而将其推广到国际市场。（2）在药食两用生产为药品或保健品的在线动态监测时，光谱质量的好坏容易受到周围环境的影响，是否能够建立一个相对稳定的环境来分析监测，或者建立一个反馈控制系统来改善整个系统的稳定性。

参考文献:

- [1] 张华峰. 药食同源相关术语问题与对策[J]. 中国科技术语, 2019, 21(4): 65-71.
- [2] Zhang H F, Yang X H, Wang Y. Microwave assisted extraction of secondary metabolites from plants: Current status and future directions[J]. Trends in Food Science & Technology, 2011, 22 (12): 672-688.
- [3] Ernst E. Toxic heavy metals and undeclared drugs in Asian herbal medicines[J]. Trends in Pharmacological Sciences, 2002, 23(3): 136-139.
- [4] 张华峰, 杨晓华. 淫羊藿药材质量控制的问题与对策[J]. 中草药, 2009, 40 (1): 160-163.
- [5] Sakurai M. Perspective Herbal dangers[J]. Nature, 2011, 480 (S1): 97-97.
- [6] 张华峰, 牛丽丽, 杨晓华. 植物次生代谢产物定量分析方法研究进展[J]. 食品工业科技, 2012, 33 (15): 405-408.
- [7] 薛耀碧, 张华峰, 杨晓华, 等. 近红外漫反射光谱法快速测定药用植物淫羊藿总黄酮含量[J]. 植物学报, 2013, 48 (1): 65-71.
- [8] Lu H Y, Wang S S, Cai R, et al. Rapid discrimination and quantification of alkaloids in *Corydalis Tuber* by near-infrared spectroscopy[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2012, 59: 44-49.
- [9] Workman J, Weyer L. Practical guide to interpretive near-infrared spectroscopy[M]. CRC Press 2007.
- [10] Li B X, Wei Y H, Duan H G, et al. Discrimination of the geographical origin of *Codonopsis pilosula* using near infrared diffuse reflection spectroscopy coupled with random forests and nearest neighbor methods[J]. Vibrational Spectroscopy, 2012, 62 (9): 17-22.
- [11] 牛丽丽, 张华峰, 杨晓华, 等. 4 种小檗科植物叶片的蛋白质及氨基酸组成分析[J]. 植物资源与环境学报, 2013, 22(4): 105-107
- [12] Zhang H F, Yang T S, Li Z Z, Wang Y. Simultaneous extraction of epimedin A, B, C and icariin from Herba Epimedii by ultrasonic technique[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2008, 15(4): 376-385
- [13] Woo Y A, Kim H J, Ze K R, et al. Near-infrared (NIR) spectroscopy for the non-destructive and fast determination of geographical origin of *Angelicae gigantis Radix*. [J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis: An International Journal on All Drug-Related Topics in Pharmaceutical, Biomedical and Clinical Analysis, 2005(5):36, 955-959.

- [14] Fu X P, Ying Y B, Zhou Y, et al. Application of probabilistic neural networks in qualitative analysis of near infrared spectra: Determination of producing area and variety of loquats[J]. *Analytica chimica acta*, 2007, 598(1): 27-33.
- [15] 吴永军, 陈勇, 杨越, 等. 近红外光谱技术快速鉴别淫羊藿药材产地[J]. *时珍国医国药*, 2017, 28(8): 4.
- [16] 戚淑叶, 单婕, 凌雷, 等. 西洋参原材料近红外光谱精选研究[J]. *仪器仪表学报*, 2012, 33(6): 1435-1440.
- [17] Xu L, Shi P T, Ye Z H, et al. Rapid analysis of adulterations in Chinese lotus root powder (LRP) by near-infrared (NIR) spectroscopy coupled with chemometric class modeling techniques[J]. *Food Chemistry*, 2013, 141(3): 2434-2439.
- [18] 谢梦迪, 田亮玉, 桂新景, 等. 近红外光谱技术结合化学计量学应用于川贝母真伪与规格的快速辨识研究[J]. *中草药*, 2022, 53(08): 2490-2498.
- [19] 郑训培, 董怡青, 杨清华, 等. 基于近红外光谱技术的陈皮粉真伪无损鉴别[J]. *中国果菜*, 2022, 42(07): 36-41+56.
- [20] Lin H, Chen Q S, Zhao J W, et al. Determination of free amino acid content in *Radix Pseudostellariae* using near infrared (NIR) spectroscopy and different multivariate calibrations[J]. *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, 2009, 50(5): 803-808.
- [21] 王芳. 近红外光谱法在快速同步测定生黄芩和酒炙黄芩活性成分含量中的应用研究[D]. 新乡医学院, 2021.
- [22] 吕尚, 周海滨, 汪俊, 等. 近红外光谱快速检测西洋参提取液中有效成分含量的方法研究[J]. *中华中医药杂志*, 2018, 33(02): 744-747.
- [23] Wu Y J, Jin Y, Li Y R, et al. NIR spectroscopy as a process analytical technology (PAT) tool for on-line and real-time monitoring of an extraction process[J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2012, 58: 109-118.
- [24] Moschetti R, Haff R P, Saranwong S, et al. Nondestructive detection of insect infested chestnuts based on NIR spectroscopy[J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2014, 87: 88-94.
- [25] 刘聪, 郭康权, 张强, 等. 基于近红外光谱的室温贮藏下鲜枣霉菌污染动力学模型[J]. *农业工程学报*, 2013, 29(1): 278-284.
- [26] 吕萍. 基于近红外光谱技术的块茎类蔬菜中有机磷农药残留的无损检测研究. *江西农业*

大学, 2012.

中国仪器仪表学会