

# 人参总皂甙近红外光谱及定标建模分析

芦永军<sup>1,3</sup>, 曲艳玲<sup>1</sup>, 冯志庆<sup>1</sup>, 曹志强<sup>2</sup>, 宋敏<sup>1</sup>

1. 大连民族学院理学院光电子技术研究所, 辽宁 大连 116600
2. 吉林人参研究院, 吉林 通化 134001
3. 中国科学院长春光机与物理研究所, 吉林 长春 130022

**摘要** 采用近红外光谱分析技术对人参进行了光谱及定量分析。对人参的原始漫反射吸收光谱采用二阶导数、散射校正、相关分析等多种光谱解析手段, 研究了人参中的主要成分总皂甙的光谱吸收特性, 并结合偏最小二乘回归法对人参总皂甙进行了定标建模分析。分析结果精度高, 定标标准差(RMSEC)为0.154%, 相关系数为0.9828。

**关键词** 人参; 总皂甙; 近红外光谱

中图分类号: O433.4 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2007)03-0490-04

## 引言

人参的主要成分为总皂甙、糖及多糖类、挥发性成分、氨基酸及脂等, 其中总皂甙为人参的主要药用成分。总皂甙包含多种单体皂甙, 各单体皂甙在治疗不同的疾病及保健功能中发挥着不同的作用<sup>[1-3]</sup>。不同年龄的人参具有较为明显的外形特征, 常规的人参品质分类可用外形鉴别法定性地了解人参的生长年限, 但人参中总皂甙含量的高低会随着产地、气候条件、栽培技术等条件的变化而有较大的差异难以确定。人参总皂甙含量的确定, 常采用紫外-可见分光光度计法。该方法给出的总皂甙分析结果具有较高的精度, 但是分析过程较为繁琐、耗时长且成本高, 测试过的样品因化学污染而无法重新使用。近红外光谱分析<sup>[4-6]</sup>是一项快速无损的分析技术, 可以在不到1 min的时间内完成物质多组分的检测, 目前被广泛应用于农业、化工、医药、纺织等多个领域。韩国已经率先将近红外光谱技术用于高丽人参的定性鉴别<sup>[7, 8]</sup>、蛋白质及皂甙定量分析<sup>[9]</sup>。本文针对我国吉林地区的人参进行了详尽的近红外光谱解析, 通过采用定标波长优选、相关光谱解析、偏最小二乘回归等方法得到了较为满意的分析结果。

## 1 实验样品和仪器

选用具有一定总皂甙含量梯度的人参粉末样品29份, 其中采自吉林集安县、抚松县的2~6年的鲜人参及进行特

殊工艺加工的红参样品20份, 西洋参2~4年的样品3份, 集安县红参小货25支、35支、45支、55支及80支样品6份, 总皂甙成分浓度范围为2.17%~5.67%。总皂甙含量的化学值由吉林人参研究院通过紫外-可见分光光度计法测定。采集的样品无论从产地、年龄及气候等条件均能代表吉林省人参的总体特征, 样品粉末由筛网孔径为1 mm的粉碎磨得到。

人参样品的近红外光谱在Thermo Nicolet FT-NIR仪器上测定, 装有粉末样品的样品池在光谱采集过程中匀速旋转, 最终的近红外光谱是经过100次采集的光谱平均得到的, 以减小由于装样过程及样品颗粒不均匀所带来的误差, 光谱采集分辨率为 $32\text{ cm}^{-1}$ , 近红外光谱范围为 $1\ 000\sim 2\ 500\text{ nm}$ ( $10\ 000\sim 4\ 000\text{ cm}^{-1}$ ), 探测器为InGaAs, 光谱采集方式为漫反射, 数据用TQ Analyst V6化学计量分析软件处理。

## 2 分析与讨论

物质在近红外区的倍频吸收谱峰位可以通过其对应的中红外能量较高的基频吸收的整数倍计算得到, 合频和差频吸收峰位则分别对应于不同官能团基频吸收峰位之和、之差, 但由于各基团化学组成环境及内部结构的不同而有所偏移。在中红外波段各官能团和基团都有各自的特征吸收谱线, 吸收峰相互分离且较为尖锐, 易于判别, 而在近红外波段(波数为 $12\ 500\sim 4\ 000\text{ cm}^{-1}$ )倍频、合频和差频吸收峰较宽且相

收稿日期: 2005-12-16, 修订日期: 2006-03-28

基金项目: 吉林科技发展计划项目(20040324-2), 辽宁省自然科学基金项目(001064)和大连民族学院博士启动基金项目(20056207)资助

作者简介: 芦永军, 1976年生, 大连民族学院理学院光电子技术研究所教师, e-mail: yongjun\_lu@sina.com

互重叠, 很难直接解析其所对应的吸收峰位置。图 1 是人参的近红外漫反射吸收光谱。由于鲜晒人参和经过深加工得到的红参之间含水量不同所导致的硬度不同, 在进行粉碎时难以保证相同的颗粒度水平, 从原始吸光度光谱图中可以明显地看出样品光谱间由于颗粒度的不同而导致的基线平移, 所以很难从原始吸收光谱中直接准确解析待测成分各个官能团的吸收位置。通过对近红外光谱进行导数处理可以提高光谱分辨率。然而导数光谱对于噪声也极为敏感, 导数阶数越高噪声影响越显著, 所以要求用于采集原始光谱数据的光谱仪具有很高的信噪比。图 2 给出了人参的原始近红外光谱的二阶导数光谱, 从图中可以看出由于颗粒度影响所导致的基线平移被消除了, 二阶导数光谱中的极小值对应于原始吸收谱的吸收峰位置。二阶导数光谱给出了较高的光谱分辨率, 分别在  $7\ 343$ ,  $6\ 990$ ,  $5\ 896$ ,  $5\ 200$ ,  $4\ 750$ ,  $4\ 400\ \text{cm}^{-1}$  位置有较强的吸收峰(与图中表示相对应), 通过与经验吸收光谱峰位<sup>[10]</sup> 相对照找到了对应的吸收基团特性(如图下注释)。

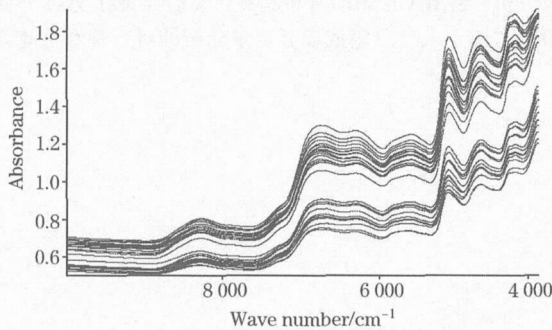


Fig 1 The original absorption spectra of ginsengs

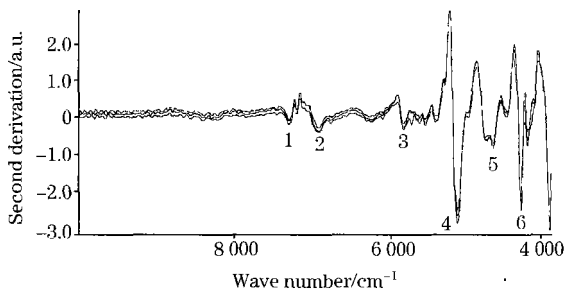


Fig 2 The second derivative spectra of the original absorption spectra of ginsengs

- 1:  $2\text{C}-\text{H}$  伸缩振动+  $\text{C}-\text{H}$  扭曲振动;
- 2:  $\text{N}-\text{H}$  伸缩振动的一级倍频;
- 3:  $\text{C}-\text{H}$  伸缩振动的一级倍频;
- 4:  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动的二级倍频;
- 5:  $2\text{O}-\text{H}$  扭曲振动+  $2\text{C}-\text{O}$  伸缩振动;
- 6:  $\text{O}-\text{H}$  伸缩振动+  $\text{C}-\text{C}$  伸缩振动

图 3 为对原始光谱进行多元散射校正(MSC)后得到的光谱图。经过散射校正后的光谱有效地消除了原始光谱由于颗粒度及装样误差所导致的基线平移和非线性影响, 各人参样品散射校正后光谱真正反映了各主要成分的近红外光谱吸收特性与化学浓度特性之间的线性关系。

在进行定标分析时, 定标波长的优选是建立稳定可靠的定标模型的关键。针对不同的化学计量学算法, 定标波长可以是分立波长组合, 也可以是连续全光谱或区域光谱波长, 选择最优定标波长一般采用相关光谱法。相关光谱是通过将原始光谱中的每一个波长点的吸光度数据与所有样品待测成分的化学浓度数据进行线性回归得到相关系数, 然后将波长点与对应的相关系数建立坐标图得到的, 它反映了样品的近红外光谱特性与物理及化学特性之间在各个波长点处的线性相关特性。如果在保证样品的物理特性(如散射特性)对近红外光谱的影响较小的前提下, 相关光谱则给出了样品的待测成分在不同波长处的相关性信息, 此时相关性较强的波长或波长区域则为较理想的定标波长优选区域。图 4 为由人参样品的总皂甙吸收光谱在近红外光谱区域所得到的相关光谱。整个相关光谱表现出了较为平滑的特性, 这与人参样品颗粒度之间的相关关系是非常明显的, 但掩盖了与待测成分化学浓度特性相关的光谱信息。图 5 给出了由经过散射校正后得到的光谱数据与样品的化学浓度数据通过相关计算所得到的散射校正相关光谱图, 与图 4 相比, 图 5 提供了更加清晰的相关信息, 这对于选择用于人参总皂甙分析的分立波长组合提供了实验依据。依据散射相关光谱所提供的信息, 选择  $8\ 353\sim 4\ 900\ \text{cm}^{-1}$  这段高相关区域作为最优定标波长区域, 结合偏最小二乘回归方法对人参总皂甙进行定标建模分析, 给出了很好的结果, 定标标准差(RMSEC)为 0.154, 相关系数

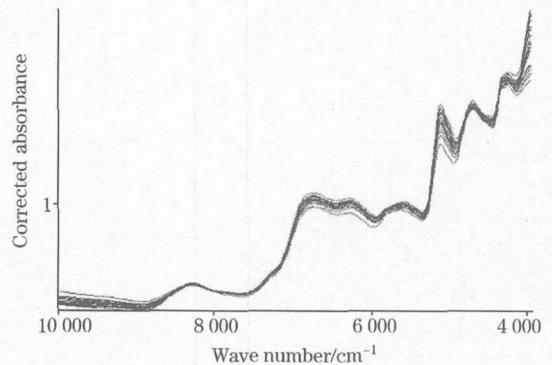


Fig 3 The spectra obtained by applying MSC to the original absorption spectra of ginsengs

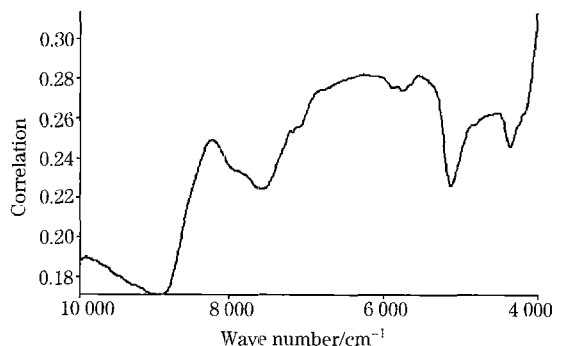


Fig 4 The correlation spectrum of the original absorption spectra of ginsengs s saponin

为 0.982 27, 所用主因子数为 10, 定标散点图见图 6。

回瑞华等<sup>[11]</sup>亦用光谱方法分析过绞股蓝中的总皂甙。

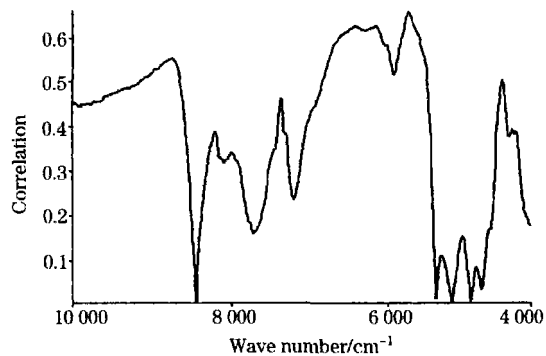


Fig 5 The correlation spectrum obtained from the MSC spectra of the original absorption spectra of ginseng's saponin

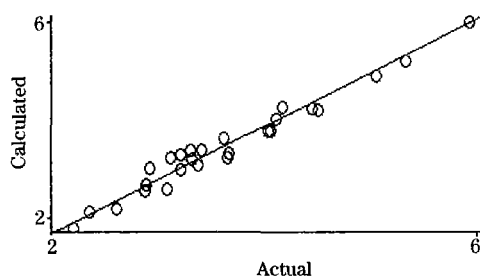


Fig 6 The scatter plot of the calibration result of ginseng

### 3 结 论

通过对人参的近红外漫反射吸收光谱进行二阶导数、散射校正及相关光谱解析,找到了人参的主要成分在近红外波段的倍频和合频吸收峰,与经验光谱相对照,解析出了其强吸收峰相对应的基团振动信息。对人参中总皂甙进行了定标建模分析,给出了很高的分析精度。实验验证了近红外光谱分析技术用于人参总皂甙成分定量分析的可行性和优越性。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] WANG Ben-xiang(王本祥). The Research to Ginsengs(人参的研究). Tianjin: Tianjin Science and Technology Press(天津: 天津科学技术出版社), 1985. 107.
- [ 2 ] LIU Tie-cheng(刘铁城). Chinese Ginseng(中国人参). Beijing: People's Medical Publishing House(北京: 人民卫生出版社), 1995. 189.
- [ 3 ] GAO Rui-lan(高瑞兰). Chinese Journal of Integrated Traditional Medicine(中国中西医结合杂志), 1992, 12(5): 285.
- [ 4 ] WANG Duo-jia, ZHOU Xiang-yang, JIN Tong-ming, et al(王多加, 周向阳, 金同铭, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(4): 447.
- [ 5 ] WANG Zong-ming, HUA Wei-ying, WEI Zhan-kai, et al(王宗明, 华伟英, 韦占凯, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1999, 19(5): 684.
- [ 6 ] Williams Karl Norris. Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries(Second Edition). Minnesota, USA: Published by the American Association of Cereal Chemists, Inc. St. Paul, 2001.
- [ 7 ] Young-Ah Woo, Soe-Hyun Chang, Hyo-Jin Kim, et al. Near Infrared Spectroscopy, Proceedings of the 9<sup>th</sup> International Conference, 1999. 523.
- [ 8 ] Rae-Kwang Cho, Jin-Hwan Hong, Lin-Guo Lin, et al. Near Infrared Spectroscopy: Proceedings of the 9<sup>th</sup> International Conference, 1999. 517.
- [ 9 ] Guo-lin Lin, M-Ryeong Sohn, Eun-ok Kim, et al. Near Infrared Spectroscopy, Proceedings of the 10<sup>th</sup> International Conference, 2001. 259.
- [ 10 ] Osborne B G, et al. Practical NIR Spectroscopy with Applications in Food and Beverage Analysis. An Imprint of Pearson Education, 2001. 28.
- [ 11 ] HUI Ru-hua, HOU Dong-yan, LI Tie-chun, et al(回瑞华, 侯冬岩, 李铁纯, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(9): 1753.

## Analysis of Saponin in Chinese Ginsengs by NIR Spectroscopy

LU Yong-jun<sup>1,3</sup>, QU Yan-ling<sup>1</sup>, FENG Zh-qing<sup>1</sup>, CAO Zh-qiang<sup>2</sup>, SONG Min<sup>1</sup>

1. The Institute of Optoelectronics of Da Lian Nationalities University, Dalian 116600, China

2. Jilin Institute of Ginseng, Tonghua 134001, China

3. Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China

**Abstract** In the present paper the saponin in Chinese ginseng was analysed quantitatively by using near infrared spectroscopy. The spectral characteristics of the primary ingredients in Chinese ginseng were obtained by applying second derivative, MSC (Multiple Scatter Correction), and correlation chart to the original absorbance spectra of ginseng. Meantime, in combination with the PLS algorithm the calibration process was performed for the quantitative analysis of saponin in Chinese ginseng. The result obtained shows a fine precision of the method, with RMSEC of 0.154% and correlation coefficient of 0.9828.

**Keywords** Chinese ginseng; Saponin; Near infrared(NIR)

( Received Dec. 16, 2005; accepted Mar. 28, 2006 )