

文章编号: 2095-4980(2017)01-0026-04

运用太赫兹光谱技术检测天麻中的水分含量

马 品, 杨玉平*

(中央民族大学 理学院, 北京 100081)

摘 要: 中药饮片水分含量监测耗时长, 效率低, 不能适应现场、快速、简便等实际需求。以普通药用天麻为例, 运用太赫兹光谱技术对其检测, 得到不同含水量天麻的吸收系数随频率的变化图。根据测量的结果反向推测出含水量的大小, 从而实现对药品的水分检测, 缩短检测时间, 提高工作效率, 为进一步实现对药品的质量监测提供可能。

关键词: 太赫兹; 天麻; 水分检测

中图分类号: TN201; O433.05

文献标志码: A

doi: 10.11805/TKYDA201701.0026

Determination of moisture content of *Gastrodia elata* BI by terahertz spectroscopy

MA Pin, YANG Yuping*

(School of Science, Minzu University of China, Beijing 100081, China)

Abstract: Impersonal and normative determination of the moisture content is an important factor in monitoring the quality of the Pieces of Chinese Medicine. However, the conventional measurement method is time-consuming with low-efficiency, and cannot meet the fast, simple and in-situ requirements. In this work, the THz absorption spectra of *Gastrodia elata* BI with different moisture contents have been measured by Terahertz Time-Domain Spectroscopy (THz-TDS), and the obtained linear correlation between absorption coefficient and moisture content shows that THz-TDS method is expected to have potential applications for the quality inspection and determination of the moisture content in the Pieces of Chinese Medicine.

Keywords: Terahertz; *Gastrodia elata* BI; moisture content detection

含水量的多少对于中药材来说非常重要。若含水量较高, 易出现霉变现象; 若含水量过低, 则会影响其剂型的塑型以及药品的药性。因此在申报药品质量标准时, 应该把水分测定的方法和限度这项内容加进去, 这样既解决了在执行药品标准中的分歧, 又有利于更好地控制药品质量^[1-2]。常规的水分检测方法有烘干法、甲苯法、减压干燥法和气相色谱法等^[3]。近年来对中药材含水量的测量中甲苯法与气相色谱法运用较多, 但甲苯法具有一定的毒性, 不仅污染环境而且对人体也有一定的伤害; 而气相色谱法又具有溶剂消耗量大, 检测种类受限, 样品制备繁琐等局限性。根据 2010 版《中国药典》标准^[4], 在收载的 616 种中药材和饮片中进行水分测定达到 457 种(约三分之二)。若 1 个中药饮片品种检查水分测定约需 8 h, 则 457 种中药饮片仅检测水分就需要 3 656 h。根据目前的实际情况, 按一年购进中药饮片品种 3 个批次计算, 仅就水分检测一项, 一年中一共所需 10 968 h, 折合工作日为 1 371 d。由此可以看出, 传统的水分检测方法是非常耗时的。目前的中药饮片生产均采用按需定产的模式, 若原药材的购入和饮片成品出厂都按《中国药典》的要求进行检测, 将造成生产周期延长, 甚至中药饮片生产企业会因此失去市场^[5]。所以, 如何采用新技术方法缩短对于中药水分测定的时间就成了亟需解决的问题。太赫兹波对水分含量非常敏感, 可以利用太赫兹波探测食品、生物组织、植物叶脉等的水含量及分布, 从而揭示物质的各种状态^[6-9]。一般来说, 这些组织的含水量多少在太赫兹波谱上表现为太赫兹的吸收系数及折射率的变化。本文利用太赫兹时域光谱(THz-TDS)技术, 以普通药用天麻为例, 应用烘干法测量不同含水量情况下的 THz 光谱及其吸收特性, 讨论 THz 技术应用到中药材含水量测定方面的可行性以及在药品质量监测领域的应用前景。

收稿日期: 2016-01-21; 修回日期: 2016-06-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11574408;11204191;11374378); 国家重大科学仪器设备开发专项资助项目(2012YQ14000508); 留学人员科技活动择优资助项目; 国家民委“中青年英才”培养计划和国家大学生创新训练计划资助课题(GCCX2016110006)

*通信作者: 杨玉平 email: ypyang_cun@126.com

1 材料与方法

1.1 仪器和样品

天麻(*Gastrodia elata* BI), 又名赤箭、定风草等, 是兰科天麻属多年生草本植物。中国云南产天麻根部肥厚, 色黄白, 呈半透明状, 可以治疗头晕目眩、肢体麻木、小儿惊风等症, 是名贵中药。本实验采用的是北京同仁堂药房普通医用天麻(约 1.31 mm), 呈片状, 黄白色。样品的干燥过程是由 LO-18E 型烤箱控制的, 干燥过程中的质量和厚度分别由电子分析天平(CPA1245)和螺旋测微器测量。样品的 THz 时域光谱由自主搭建的透射式 THz-TDS 系统在干燥氮气环境中测定, 其装置原理见图 1。飞秒激光器(Maitai SP)产生的激光脉冲经过立体分光镜(Cube Beamsplitter)后被分为 2 束: 一束为产生光, 激发发射天线产生光生载流子, 光生载流子在偏置电场加速下形成的瞬态光电流辐射出太赫兹波; 另一束作为探测光在探测天线上激发出光生载流子, 光生载流子在 THz 驱动电场的作用下形成正比于 THz 电场的光电流。通过延迟装置改变探测光与产生光间的光程差, 取样测量获得 THz 脉冲电场强度的时间波形。对 THz 时间波形进行傅里叶变换, 得到有效光谱波段范围为 0.2~3.5 THz 的振幅谱和相位谱^[10]。

1.2 实验方法

取医用天麻(约 1.31 mm)在室温下自然晾晒一星期备用。取样品, 初步称重并记录初始质量, 然后在太赫兹光谱检测仪中测其光谱并保存数据。取出样品并在 60 °C 烘箱烘干直至失水率为 1%, 并继续在太赫兹光谱仪中测其光谱并保存数据。开始几次的烘干时间不宜太长, 大约 10~20 min。随着烘干次数的增加, 烘干的时间也逐步增长。如此反复烘干测量直至 2 次测量质量不再发生变化。

没有样品时测量的太赫兹信号作为参考信号, 放入样品后再测量的太赫兹信号为样品信号, 对时域光谱进行傅里叶变换, 得到振幅($E_{\text{ref}}(\omega)$ 和 $E_{\text{sam}}(\omega)$)以及位相信息($\Phi_{\text{ref}}(\omega)$ 和 $\Phi_{\text{sam}}(\omega)$)。此时测出样品的厚度 d , 就可以计算出其折射率 $n(\omega)$ 与吸收系数 $\alpha(\omega)$:

$$n(\omega) = \frac{\Phi(\omega)c}{\omega d} + 1 \quad (1)$$

$$\alpha(\omega) = \frac{2}{d} \ln \frac{4n(\omega)}{\rho(\omega)[n(\omega) + 1]^2} \quad (2)$$

式中: ω 为角频率; c 为光速; $\Phi(\omega) = \Phi_{\text{sam}}(\omega) - \Phi_{\text{ref}}(\omega)$ 为样品信号与参考信号的位相差; $\rho(\omega) = E_{\text{sam}}(\omega)/E_{\text{ref}}(\omega)$ 为透射系数。

2 实验结果与讨论

图 2 为天麻样品持续干燥脱水情况下不同含水量的时域波形。可以看出无论时域信号强度还是峰值延迟都发生规律性的改变。其中, 太赫兹时域信号强度的增强主要归于样品含水量的减少, 随着含水量的下降, 样品对太赫兹波的吸收也逐渐减弱, 透射信号的强度也随之增加; 而峰值延迟时间的改变则受脱水造成的组织形态上的收缩变形以及组织折射率改变的共同影响。

根据式(1)和式(2), 利用脱水前后样品的厚度和测量数据, 计算获得样品脱水过程中与频率相关的吸收系数曲线, 见图 3。可以看出, 吸收率随频率的增加而增大, 且含水量越高, 吸收越大。提取不同含水量天麻饮片在 0.5 THz 和 1.0 THz 处的吸收峰分别对应相应的强度, 做出含水量—吸收系数曲线, 见图 4。可以看出, 太赫兹对样品内含水量的变化非常敏感, 含水量与吸收系数呈现线性正相关的关系, 相关系数分别为 0.977 和 0.982。根据线性拟合数据, 可以在测量不同含水量的样品后根据测量的结果反向推测出有效成分的浓度, 对样品的含水量状态做出评估, 从而对药品的质量进行鉴定。如, 根据 1.0 THz 处吸收系数的拟合数据 $\alpha_1 = 44.815 + 185.295 \times (x_1\%)$, 可以将数据外延至 100%含水量(即纯水)的吸收系数为 $230(\pm 11.3) \text{ cm}^{-1}$; 根据 0.5 THz 处吸收系数的拟合数据 $\alpha_2 = 18.619 + 125.254 \times (x_2\%)$, 可以将数据外延至 100%含水量(即纯水)的吸收系数为 $143.8(\pm 8) \text{ cm}^{-1}$; 与文献[11]中用反射式太赫兹时域光谱仪测量得到的纯水数据相吻合, 同时也证明了本次实验测试和分析的有效性。类似的

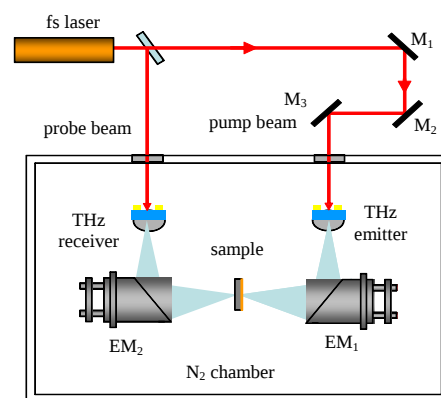


Fig.1 THz-TDS system based on photoconductive antenna
图 1 基于光电导天线的 THz-TDS 系统

方法, 可以根据测量的 α_1 和 α_2 数值, 反推出含水量 x_1 和 x_2 , 可取两者的平均值作为样品的含水量。

该含水量测量结果误差主要来源于几个方面: a) 每个饮片之间的个体差异: 由于不同产地、不同部位、不同采集期的同类药材, 其显微结构不同, 灰分、纤维含量不同, 很可能会影响测量结果; b) 线性拟合带来的误差: 本文采用线性正相关的方法对实验数据进行线性回归, 拟合结果与实验数据显示了良好的吻合性, 但由于信噪比原因, 仍存在一定的均方根误差; c) THz 频率的选取: 根据图 3 可以看出, 选取频率越高, 吸收系数和含水量的正相关性越好, 斜率越大, 测量的灵敏度越高。但是频率太高(>1.5 THz), 信噪比变小, 又会增大误差, 所以实际中应正确选择 THz 频率。以上问题均需要在后继工作中开展专门研究。

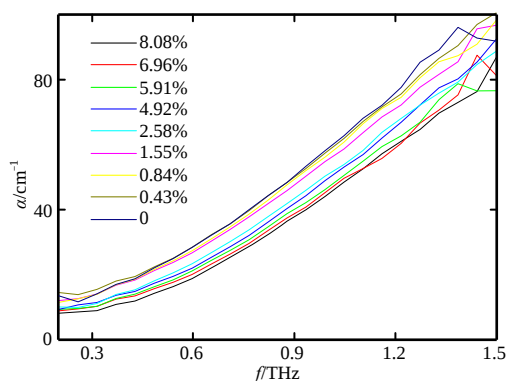


Fig.3 Absorption coefficient of different moisture contents
图 3 不同含水量情况下的吸收系数

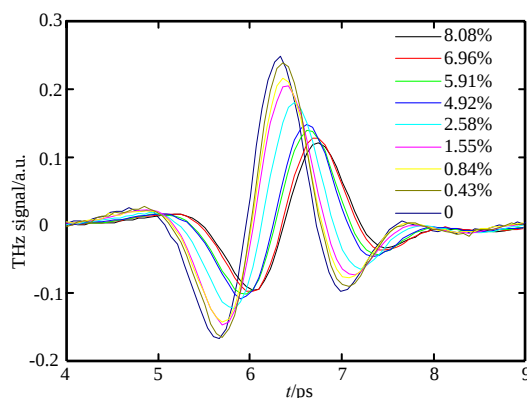


Fig.2 Terahertz time-domain waveform spectra with different moisture contents
图 2 不同含水量太赫兹时域波形光谱

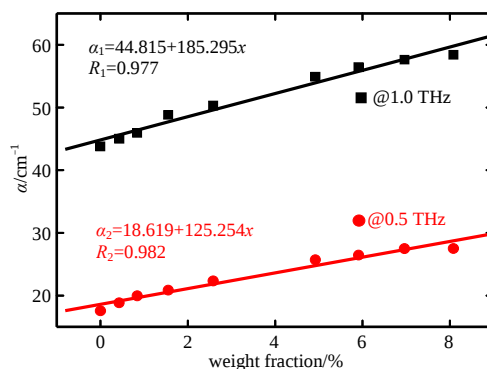


Fig.4 Linear correlation between absorption coefficient and moisture content at 0.5 THz and 1.0 THz
图 4 0.5 THz 和 1.0 THz 处的吸收系数与含水量的对应关系

3 结论

水分含量对中药饮片的质量有重要影响。但一般的水分检测法所需检测时间太长, 大大降低了工作效率。然而, 太赫兹波对水分含量非常敏感, 根据本文提出的用太赫兹波检测药材水分含量的方法, 可以得知含水量的多少在太赫兹波谱上表现为对太赫兹波的吸收系数的变化。经过对测量到的不同含水量样品的实验数据及波谱的分析, 反向推测出有效成分的浓度, 对样品的含水量状态做出评估。不仅可以缩短检测时间, 而且对大批药材生产中水分的控制也具有潜在的应用前景。

参考文献:

- [1] 史会齐, 白雁, 谢彩侠, 等. 近红外光谱法快速测定六味地黄丸中水分含量[J]. 实验室研究与探索, 2011, 30(5): 38-39. (SHI Huiqi, BAI Yan, XIE Caixia, et al. Content determination of moisture in Liuwei Dihuang Pills from different manufacturers by near-infrared spectroscopy[J]. Research and Exploration in Laboratory, 2011, 30(5): 38-39.)
- [2] 余俊. 关于《中国药典》一部分水分测定法的建议[J]. 中国药品标准, 2009, 10(3): 172-173. (YU Jun. Suggestion on determination of moisture in Chinese pharmacopoeia V01.I[J]. Drug Standards of China, 2009, 10(3): 172-173.)
- [3] 吴活龙, 胡剑. 对中成药水分测定的一点建议[J]. 中成药, 2003, 25(7): 3-4. (WU Huolong, HU Jian. Suggestion on determination of moisture on Chinese traditional patent medicine[J]. Chinese Traditional Patent Medicine, 2003, 25(7): 3-4.)
- [4] 国家药典委员会编. 中国药典[M]. 2010 年版. 北京: 中国医药科技出版社, 2010. (National Pharmacopoeia Committee. Chinese Pharmacopoeia[M]. 2010 ed. Beijing: The Medicine Science and Technology Press of China, 2010.)
- [5] 靳婷, 高军. 中药饮片生产企业难负“检测之重”[J]. 焦点关注, 2006, 8(9): 9-10. (JIN Ting, GAO Jun. The Pieces of Chinese Medicine enterprise hard to bear the high cost of detection[J]. Capital Medicine, 2006, 8(9): 9-10.)
- [6] 陈阳, 谭佐军, 谢静, 等. 食品质量与安全中的 THz 技术应用进展[J]. 食品工业科技, 2014, 35(14): 50-51. (CHEN Yang, TAN Zuojun, XIE Jing, et al. Application of terahertz spectroscopy and imaging techniques in food quality and safety[J]. Science and Technology of Food Industry, 2014, 35(14): 50-51.)

(下转第 53 页)