文章编号：1005-5630(2025)05-0009-06 **DOI**: 10.3969/j.issn.1005-5630.202403260062

太赫兹光谱技术应用于艾绒中松油醇的检测

周雨昕，陈 丹，陈方芳，邵咏妮
（上海理工大学 光电信息与计算机工程学院，上海 200093）

摘要：艾绒作为中药宝藏之一，其药理成分包括挥发油、黄酮类、萜类等，其中松油醇具有抗炎和镇痛作用。传统化学方法在检测艾绒中松油醇含量方面存在样品预处理复杂、分析耗时、成本较高等问题。而采用太赫兹光谱技术对艾绒中松油醇进行快速无损检测，不仅检测效率高，还具有灵敏度高、操作简便等优势。通过将太赫兹光谱的特征峰位与分子模拟得到的振动模式比对，借助 “指纹谱” 实现了对艾绒中松油醇的定性检测；利用特征峰的峰面积则实现了定量检测。采用偏最小二乘法进行线性拟合，松油醇含量的预测值与实际值的相关系数达到 0.99。该研究为艾绒质量鉴别提供了新方法，为中药质量检测开创了新思路。

关键词：松油醇；艾绒；太赫兹；偏最小二乘法
中图分类号：O 433.4 **文献标志码**：A

Application of terahertz spectroscopy technology in detection of terpineol in moxa wool

ZHOU Yuxin，CHEN Dan，CHEN Fangfang，SHAO Yongni
（School of Optical-Electrical and Computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China）

Abstract: Moxa wool, renowned as a treasure trove of traditional Chinese medicine, harbors pharmacologically active constituents including terpineol, flavonoids, and terpenoids, among which terpineol exhibits notable anti-inflammatory and analgesic properties. Conventional chemical methodologies encounter technical challenges such as complex sample preparation, time-consuming analysis, and high costs in determining the content of terpineol in moxa wool. Instead, the use of terahertz spectroscopy for rapid and non-destructive detection of terpineol in moxa wool not only improves detection efficiency, but also offers advantages such as high sensitivity and simple operation. By comparing the characteristic peaks in terahertz spectra with the vibrational modes obtained from molecular simulations, qualitative detection of terpineol in moxa wool was achieved through "spectral fingerprints". Quantitative detection was accomplished through the peak area of

收稿日期：2024-03-26
基金项目：上海市自然科学基金 (21ZR1444700)
第一作者：周雨昕 (1996—)，女，硕士研究生，研究方向为太赫兹技术在生物领域的分析应用。E-mail：212230418@st.usst.edu.cn
通信作者：邵咏妮 (1983—)，女，副研究员，研究方向为基于太赫兹技术的生物应用、环境监测以及食品安全研究。E-mail：ynshao@usst.edu.cn

characteristic peaks. After linear fitting using partial least squares (PLS) regression, the correlation coefficient between the predicted and actual terpineol contents reached 0.99. The research establishes a novel approach for quality authentication of moxa wool and offering fresh perspectives for quality assessment in traditional Chinese medicine.

Keywords: terpineol; moxa wool; terahertz; partial least squares method

艾叶为菊科蒿属多年生草本植物，其主要含有挥发油、黄酮类、萜类等成分，具有抗菌、镇痛、抗炎、抗氧化等多种药理作用[1]。艾绒由艾叶加工得到，目前市场上艾绒条制作中艾叶和艾绒的质量比大多为 10∶1、20∶1、30∶1 等。以 10∶1 为例，即将 10 kg 艾叶反复加工，去除粉末残渣(约 9 kg)，通过研磨得到约 1 kg 艾绒[2]。通常来说，艾绒的叶绒比例越高，所含的有效药理成分就越多。松油醇是艾绒精油的重要组成成分，具有杀虫、抗菌、抗炎等功效[3]。艾绒中的松油醇含量与其抗炎、镇痛的疗效密切相关[4]。因此，可通过检测松油醇含量来评估艾绒质量。

传统艾绒中松油醇含量检测的方法有气相色谱质谱法[5]、高效液相色谱法[6] 和水相两相提取法[7] 等。这些方法需要使用挥发性有机溶剂作为样品的提取试剂，该类溶剂可能会对人体造成危害，操作时需由专业人员采取防护措施后进行。此外，这些检测方法还具有破坏性，且需要复杂的预处理和样品分析过程。红外和拉曼光谱作为光学检测技术也被广泛用于中药成分检测。然而，红外光谱对样品制备的厚度、均匀性和稀释度有一定要求[8]。而样品的荧光背景和随机噪声干扰会导致拉曼光谱基线漂移，影响检测的准确性[9-10]。因此有必要采用一种新的光谱技术来检测艾绒中的松油醇含量。

太赫兹(terahertz，THz)波是位于微波和红外间的特殊频段，兼具微波和红外线特性，是频率为 0.1～10 THz 的电磁辐射，对应波长为 30 μm～3 mm，可穿透许多常用材料并与之相互作用[11]。太赫兹波具有低辐射光子能量，不会造成样品的破坏和光电离，可无损检测样品[12]。对于有机分子来说，分子间弱相互作用，如氢键、范德华力、偶极的旋转和振动跃迁以及晶体中晶格的低频振动吸收主要位于太赫兹波段[13]。太赫兹光谱的波长比红外光谱长，不易受散射影响[14]。高频率的拉曼光谱优先表征单个分子及分子内结构，光谱干扰会对峰的形状和宽度造成直接影响，而较低频率的太赫兹光谱优先表征整体结构和分子间模式，以宽频带趋势的形式进行折射和吸收[15-16]。太赫兹区域内对应着分子间的振动模式和晶格振动，大多数有机分子在该区域都存在特定的“指纹”谱，因此可根据太赫兹特征峰对不同物质进行定性和定量分析[17]。

本文以艾绒为研究对象，选择松油醇作为检测指标，采用太赫兹技术检测不同艾绒条中的松油醇含量。首先，通过分子模拟计算松油醇的振动模式，并将计算结果与光谱中的特征峰进行比对，以准确描述其光谱特征。随后，比对松油醇与艾绒的太赫兹光谱，验证利用太赫兹技术对艾绒中松油醇定性检测的可行性。最后，借助化学计量学方法，通过特征峰的峰高与峰面积，实现对艾绒中成分的定量检测，同时建立艾绒制作比例与松油醇含量的相关性模型。该研究旨在深化对艾绒的理解，同时为中药质量检测提供新的科学方法。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料及样本制备

松油醇分子式为 $C_{10}H_{18}O$，相对分子质量为 154.25，为无色至微黄略带黏性的液体，几乎不溶于水。实验用松油醇购于阿拉丁试剂网(质量分数 ω＞98%)。艾绒条购于上海中医大尚新医学科技有限公司，2022 年生产，艾叶和艾绒的质量比分别为 10∶1、20∶1 和 30∶1。

将 α–松油醇、β–松油醇和 γ–松油醇按 1∶1∶1 的体积比混合，制备松油醇样品，再通过制作样品池进行检测。将艾绒条样品用玛瑙器皿初步研磨后放入试管中，加入直径为 2 mm 的

氧化锆球，将研磨机频率设置为 70 Hz，研磨 180 s。将 5 mg 艾绒与 40 mg 环烯共聚物（cyclic olefin copolymer，COC）混合均匀，装入模具，用 5 t 的压力挤压 2 min，使其形成 1 mm 厚的薄片。实验质量损失控制在 1% 以内。此外，压制 40 mg COC 作为背景。为减少误差，每种样品制作 5 个检测样本，对每个检测样本采集 3 个不同区域，每个区域采集 5 条光谱数据，并对采集的光谱数据取平均值。

1.2　实验设备

本研究使用德国 Bruker 公司的傅里叶变换红外（Fourier transform infrared，FTIR）光谱仪。该仪器配置有 verTera扩展模块，借助该模块可实现傅立叶变换中红外光谱与太赫兹波的联用，将谱区拓展至波数为30 cm^{-1}（0.9 THz），光谱分辨率可达 0.000 7 cm^{-1}（20 MHz），且无需配备液氦制冷的辐射热测量计或其他低温设备。该系统的光谱范围为 30～4 000 cm^{-1}。本次检测使用太赫兹频段，即 30～680 cm^{-1}（0.9～20.4 THz）。实验测验前 0.5 h 预先启动水循环并待系统稳定，在样品检测过程中不断向样品腔充入氮气，以减少水蒸气对检测结果的影响。

1.3　偏最小二乘法

偏最小二乘法（partial least square，PLS）是一种处理高维数据的多元统计方法，通过提取主成分实现线性回归建模，尤其适用于光谱分析等变量间存在多重共线性的场景。光谱包含大量数据，PLS 可将整段光谱看作一个变量。将整段太赫兹光谱曲线作为数据库建立模型，使用 PLS 对数据进行综合分析，拟合数据并建立 PLS 预测模型。通过最小化观测变量与预测变量之间的协方差来找到最佳拟合模型。本研究涉及的主要评估参数有：决定系数（coefficient of determination）R^2、均方根误差（root mean square error，RMSE）。为了验证校准模型，将该模型应用于预测集的光谱数据，得到预测的均方根误差和决定系数。模型建立后，决定系数越接近 1，均方根误差越接近 0，说明模型的预测效果越好。

1.4　密度泛函理论

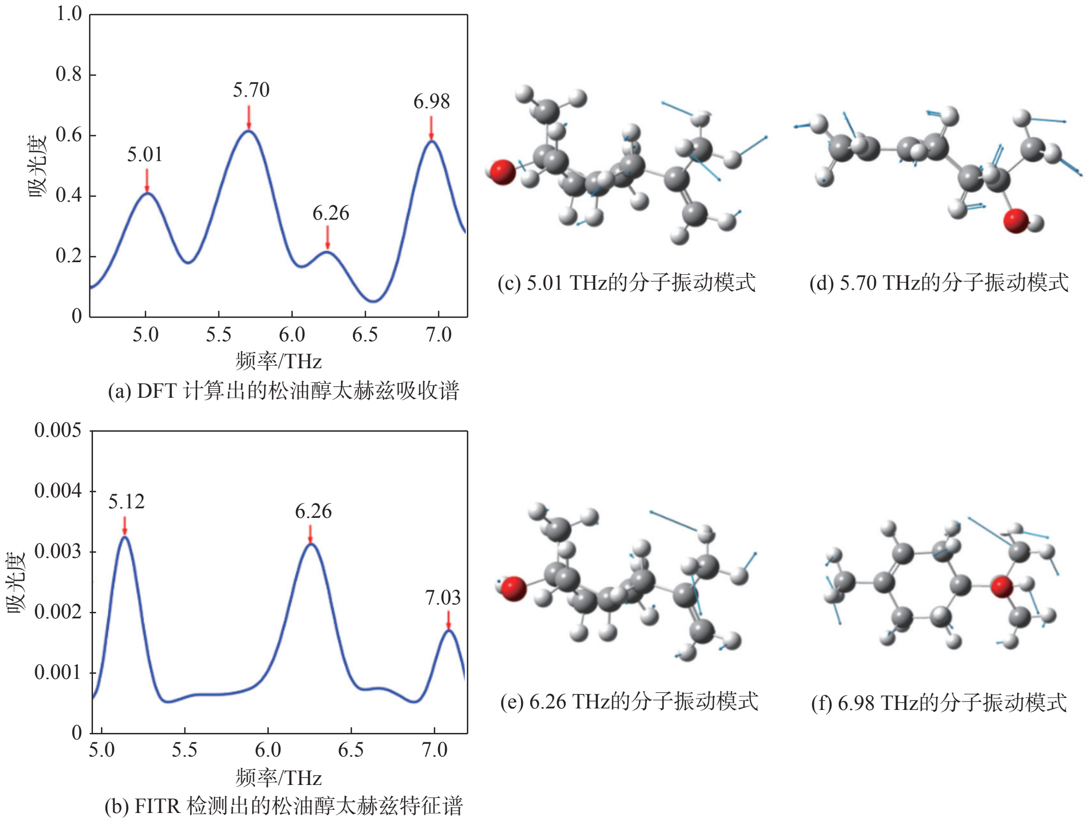
密度泛函理论（density functional theory，DFT）代表了控制晶格振动的分子间和分子内理论，计算模式可以匹配它们对应的太赫兹光谱特征。太赫兹谱是由振动模式引起的，主要是由氢键和色散力等非共价相互作用引起的，包括晶格振动、远程分子内振动和分子间振动。除太赫兹区域常见的内部分子运动外，DFT 模拟还可再现由晶体叠加排列引起的外部晶格振动[18]。DFT 已被证明能够高精度地再现晶体结构和太赫兹光谱[19]。

本研究采用测量的太赫兹谱和 DFT 共同分析太赫兹特征峰。采用 Gaus–09 软件包（修订版 D.01，高斯公司）、B3LYP 杂交函数和 6–31G 数据库计算松油醇在太赫兹波段中吸收峰的位置。

2　实验结果及分析讨论

为了判断艾绒制作比例与松油醇含量变化的关系，先利用理论计算和分子模拟验证了松油醇的太赫兹吸收光谱。分析太赫兹波段的松油醇分子振动模式，其振动主要源于分子内多个原子参与的变形、扭曲和弯曲振动[20-21]。采用 DFT 解释松油醇太赫兹特征峰的理论基础，深入了解松油醇分子在太赫兹光谱内的振动模式，得出的松油醇太赫兹吸收谱如图 1（a）所示，实际检测所得松油醇太赫兹特征光谱如图 1（b）所示。图 1（a）显示，通过分子模拟计算得到 4 个主要吸收峰，分别位于 5.01、5.70、6.26 和 6.98 THz，其中 5.01、6.26 和 6.98 THz 的吸收峰分别对应太赫兹检测的特征峰（5.12、6.26 和 7.03 THz），这表明 DFT 理论计算得到的太赫兹吸收谱与实测太赫兹特征光谱高度吻合。

通过对分子中原子及官能团的振动旋转分析表明：5.01 THz 处的吸收峰是由 β–松油醇分子链振动中甲基驱动旋转引起的，如图 1（c）所示；5.70 THz 处的吸收峰是由环己烷在 γ–松油醇中的平面弯曲引起的，如图 1（d）所示；6.26 THz 处的吸收峰是由异丙苯在 β–松油醇中的扭曲引起的，如图 1（e）所示；6.98 THz 处的



(a) DFT 计算出的松油醇太赫兹吸收谱

(b) FITR 检测出的松油醇太赫兹特征谱

(c) 5.01 THz的分子振动模式

(d) 5.70 THz的分子振动模式

(e) 6.26 THz的分子振动模式

(f) 6.98 THz的分子振动模式

图 1　松油醇的太赫兹光谱及特征峰的分子振动模式

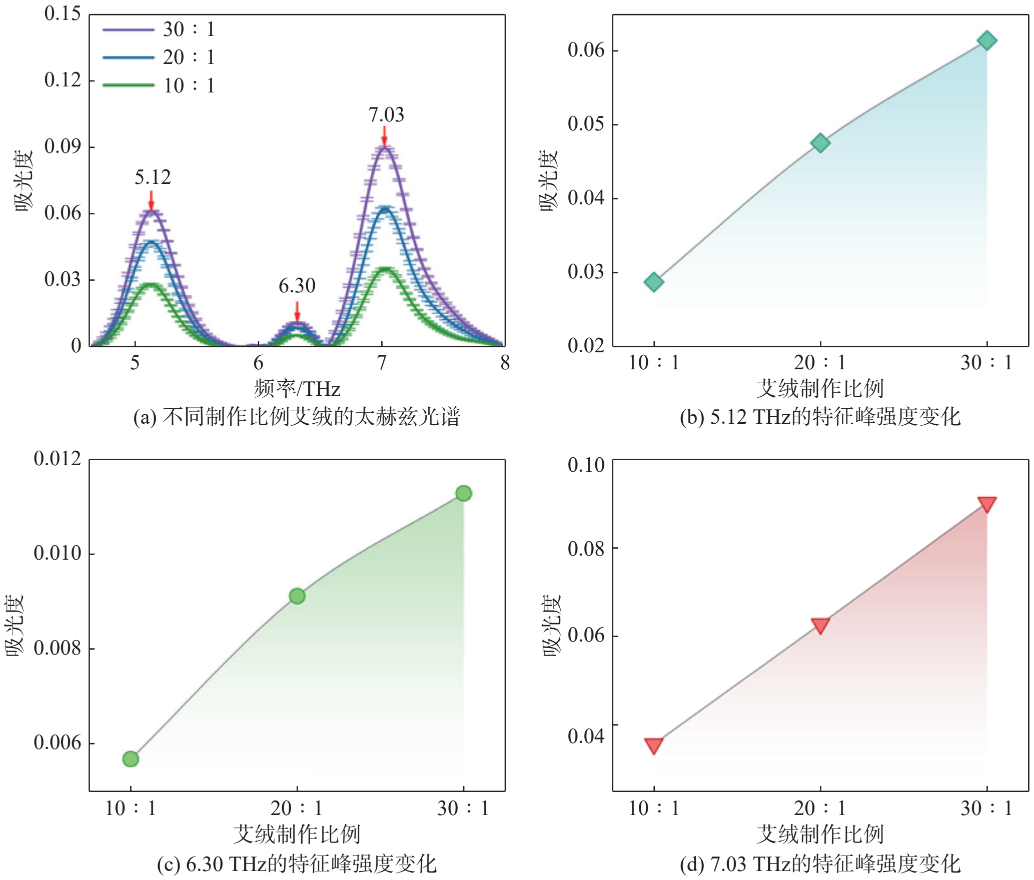
Fig. 1　Terahertz spectroscopy and molecular vibrational modes of characteristic peaks of terpineol

吸收峰是由甲基的扭转驱动 *α*–松油醇的整个振动引起的，如图 1(f)所示。同时观察到模拟计算光谱在 5.01 和 6.98 THz 处的吸收峰与实测太赫兹光谱形成弱红移，其主要原因是氢键的伸长和收缩效应[22-23]。在理论光谱中得到的 5.70 THz 吸收峰和其他小峰在实验光谱中没有得到，可能是因为太赫兹实验仪器的性能限制导致一些吸收峰没有被检测到。

在证明松油醇分子模拟结果与实验检测结果的特征峰位相对应后，使用 FTIR 对艾绒太赫兹光谱进行相应研究。对不同制作比例样品中测得的太赫兹光谱进行相同数据处理，以确保结果的准确性。在处理过程中，对数据进行平滑处理，减少噪声的影响，删除基线，纠正基线波动，提高信噪比。艾绒的太赫兹光谱及不同制作比例的特征峰强度变化趋势如图 2 所示。从图 2(a)可以看到，艾绒有 3 个特征吸收峰，分别位于 5.12、6.30 和 7.03 THz。

比较艾绒和松油醇的太赫兹吸收峰，发现艾绒在 5.12、6.30 和 7.03 THz 的吸收峰对应于松油醇在 5.12、6.26 和 7.03 THz 的吸收峰。与测得的松油醇吸收峰相比，艾绒在 6.30 THz 处的相应吸收峰位置略有偏移。这是因为太赫兹光谱对晶体中的分子结构和较弱的分子间相互作用非常敏感，与艾绒中固态的松油醇相比，被测液体松油醇中水分子含量的差异会导致其在太赫兹波段的指纹图谱差异，峰位出现偏移[24-25]。通过观察图 2(b)～(d)，分析制作比例对艾绒吸收峰值强度的影响，发现艾绒吸收峰强度与艾条中艾绒的占比成正比。由于这些峰位与松油醇的特征峰相对应，因此可以认为这些吸收峰强度的变化与松油醇含量差异相关。

为了分析艾绒比例、松油醇含量与艾绒峰强度的关系，使用线性拟合对 7.03 THz 的特征峰进行建模和分析，并以特征峰的高度和面积作为参数来线性拟合峰高(面积)。以特征峰高(面积)作为 PLS 模型的输入，输出“1”、“2”和“3”分别代表制作比 10∶1、20∶1 和 30∶1。将每个样品分成 3 等份，按 2∶1 进行校准和预测。每组模型有 63 个样本(每个品种 21 个样

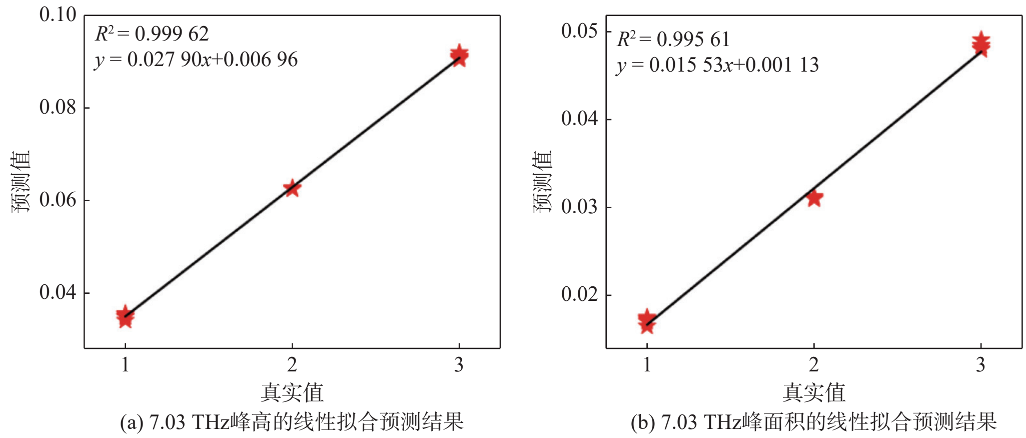


(a) 不同制作比例艾绒的太赫兹光谱　(b) 5.12 THz的特征峰强度变化

(c) 6.30 THz的特征峰强度变化　(d) 7.03 THz的特征峰强度变化

图 2　不同制作比例艾绒的太赫兹光谱及特征峰强度变化

Fig. 2　Terahertz spectra and characteristic peak intensity changes of moxa wool with different production ratios



(a) 7.03 THz峰高的线性拟合预测结果　(b) 7.03 THz峰面积的线性拟合预测结果

图 3　不同制作比例艾绒在 7.03 THz 的线性拟合预测结果

Fig. 3　Linear fitting prediction results of moxa wool with different production ratios at 7.03 THz

本），其中 42 个样本（每个品种 14 个样本）用于校准，21 个样本（每个品种 7 个样本）用于预测。图 3 为吸收峰的线性拟合预测结果，发现峰面积与峰高预测效果的 R^2 均在 0.99 以上，这表明太赫兹光谱可以用于检测艾绒的制作比例。

3　结　论

本研究证明了太赫兹光谱技术在区分不同制作比例艾绒中松油醇的含量上具有可行性，为中

药材质量控制提供了一种便捷高效的无损检测方法。通过分子模拟成功计算出松油醇的振动模式，并将计算结果与太赫兹光谱中的特征峰比对，可准确描述其光谱特征并对振动模式进行合理解释。通过将松油醇光谱与艾绒光谱比对，可对艾绒中松油醇成分进行定性和定量检测，并可评估艾绒条质量。最后使用 PLS 方法对艾绒进行建模预测分析，决定系数 R^2 可达 0.99，这表明太赫兹光谱技术作为一种无损评估技术用来测定艾绒制作比例是准确的。在中药领域，太赫兹光谱技术具有快速精确检测特定成分的潜力，未来将在质量提升与品质评估方面做出更大的贡献。

参考文献：

[1] 兰晓燕, 张元, 朱龙波, 等. 艾叶化学成分、药理作用及质量研究进展 [J]. 中国中药杂志, 2020, 45(17): 4017 – 4030.

[2] LI M, CHAI X, WANG L Y, et al. Study of the variation of phenolic acid and flavonoid content from fresh *Artemisiae argyi* folium to moxa wool[J]. Molecules, 2019, 24(24): 4603.

[3] ABAD M J, BEDOYA L M, APAZA L, et al. The *Artemisia* L. genus: a review of bioactive essential oils[J]. Molecules, 2012, 17(3): 2542 – 2566.

[4] SOLEIMANI M, SHEIKHOLESLAMI M A, GHAFGHAZI S, et al. Analgesic effect of α-terpineol on neuropathic pain induced by chronic constriction injury in rat sciatic nerve: involvement of spinal microglial cells and inflammatory cytokines[J]. Iranian Journal of Basic Medical Sciences, 2019, 22(12): 1445 – 1451.

[5] AHMED M, JI M, GU Z, et al. Determination of phytochemicals, antioxidant activity and biochemical composition of Chinese Mugwort (*Artemisia argyi* L.) leaf extract from Northeast China[J]. Applied Ecology and Environmental Research, 2019, 17(6): 15349 – 15362.

[6] KIM S M, LEE S J, SARALAMMA V V G, et al. Polyphenol mixture of a native Korean variety of *Artemisia argyi* H. (*Seomae* mugwort) and its anti-inflammatory effects[J]. International Journal of Molecular Medicine, 2019, 44(5): 1741 – 1752.

[7] XIE M, GUO Y, LI L. Aqueous two-phase extraction of flavonoids from *Artemisia argyi* leaves using an ethanol-ammonium sulfate system[J]. Advanced Materials Research, 2012, 524 – 527: 2254 – 2258.

[8] CHEN Y J, WANG H S, MORISAWA Y, et al. Concept and properties of an infrared hybrid single-beam spectrum and its application to eliminate solvent bands and other background interferences[J]. Talanta, 2014, 119: 105 – 110.

[9] CAI Y Y, YANG C H, XU D G, et al. Baseline correction for Raman spectra using penalized spline smoothing based on vector transformation[J]. Analytical Methods, 2018, 10(28): 3525 – 3533.

[10] PAN L R, ZHANG P, DAENGNGAM C, et al. A review of artificial intelligence methods combined with Raman spectroscopy to identify the composition of substances[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2022, 53(1): 6 – 19.

[11] YIN M, TANG S F, TONG M M. The application of terahertz spectroscopy to liquid petrochemicals detection: a review[J]. Applied Spectroscopy Reviews, 2016, 51(5): 379 – 396.

[12] KAWASE K, OGAWA Y, WATANABE Y, et al. Non-destructive terahertz imaging of illicit drugs using spectral fingerprints[J]. Optics Express, 2003, 11(20): 2549 – 2554.

[13] 徐慧, 柳全文, 李文新, 等. 蒽醌及其衍生物的 THz 时域光谱研究 [J]. 化学通报, 2006(6): 450 – 453.

[14] UENO Y, RUNGSAWANG R, TOMITA I, et al. Quantitative measurements of amino acids by terahertz time-domain transmission spectroscopy[J]. Analytical Chemistry, 2006, 78(15): 5424 – 5428.

[15] PARROTT E P J, ZEITLER J A. Terahertz time-domain and low-frequency Raman spectroscopy of organic materials[J]. Applied Spectroscopy, 2015, 69(1): 1 – 25.

[16] FREDEEN N V, LESACK N I, CIOCOIU A, et al. The dynamic morphology of glucose as expressed via Raman and terahertz spectroscopy[J]. OSA Continuum, 2020, 3(3): 515 – 527.

[17] AFSAH-HEJRI L, HAJEB P, ARA P, et al. A comprehensive review on food applications of terahertz spectroscopy and imaging[J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2019, 18(5): 1563 – 1621.

[18] ZHANG T J, YAN S S, HAO J J, et al. Experimental and theoretical investigations of terahertz spectra of the structural isomers: mannose and galactose[J]. Journal of Spectroscopy, 2021, 2021: 3469262.

(下转第 22 页)

munications, 2022, 13(1): 7817.

[10] PERAKIS F, DE MARCO L, SHALIT A, et al. Vibrational spectroscopy and dynamics of water[J]. Chemical Reviews, 2016, 116(13): 7590 – 7607.

[11] BAUMANN T, HAUF M, SCHILDHAUER F, et al. Ortsaufgelöste Beobachtung von Schwingungsenergietransfer durch ein genetisch codiertes ultraschnelles Heizelement[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, 131(9): 2925 – 2930.

[12] NAGARAJAN K, THOMAS A, EBBESEN T W. Chemistry under vibrational strong coupling[J]. Journal of the American Chemical Society, 2021, 143(41): 16877 – 16889.

[13] DEL PINO J, FEIST J, GARCIA-VIDAL F J. Signatures of vibrational strong coupling in Raman scattering[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119(52): 29132 – 29137.

[14] THOMAS A, LETHUILLIER-KARL L, NAGARAJAN K, et al. Tilting a ground-state reactivity landscape by vibrational strong coupling[J]. Science, 2019, 363(6427): 615 – 619.

（编辑: 李晓莉）

(上接第 14 页)

[19] KING M D, BUCHANAN W D, KORTER T M. Identification and quantification of polymorphism in the pharmaceutical compound diclofenac acid by terahertz spectroscopy and solid-state density functional theory[J]. Analytical Chemistry, 2011, 83(10): 3786 – 3792.

[20] ZHAO Y, SUN H T, QIN M, et al. Kinetics and mechanism for OH-initiated gas-phase chemistry of α-terpineol[J]. RSC Advances, 2015, 5(115): 95096 – 95103.

[21] BOUCHEMELA H, MADI F, NOUAR L. DFT investigation of host–guest interactions between α-Terpineol and β-cyclodextrin[J]. Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, 2019, 95(3): 247 – 258.

[22] TAKAHASHI M. Terahertz vibrations and hydrogen-bonded networks in crystals[J]. Crystals, 2014, 4(2): 74 – 103

[23] RUGGIERO M T, ZEITLER J A, ERBA A. Intermolecular anharmonicity in molecular crystals: interplay between experimental low-frequency dynamics and quantum quasi-harmonic simulations of solid purine[J]. Chemical Communications, 2017, 53(26): 3781 – 3784.

[24] ZEITLER J A, KOGERMANN K, RANTANEN J, et al. Drug hydrate systems and dehydration processes studied by terahertz pulsed spectroscopy[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2007, 334(1/2): 78 – 84.

[25] LIU H B, ZHANG X C. Dehydration kinetics of D-glucose monohydrate studied using THz time-domain spectroscopy[J]. Chemical Physics Letters, 2006, 429(1/3): 229 – 233.

（编辑: 李晓莉）