

小通草及其伪品的近红外一致性检验和聚类分析方法研究

周燕, 薛磊冰, 奕水明, 金佩芬(嘉兴市食品药品检验检测院, 浙江 嘉兴 314050)

摘要: 目的 对小通草及其伪品(西南绣球)进行近红外分析, 建立基于近红外漫反射光谱技术的快速、简便的鉴别方法。方法 采用近红外一致性检验和聚类分析方法进行分析, 预处理方法为矢量归一化二阶导数法, 13 点平滑, 阈值 3.6。

结果 在 $6\ 202.2\sim 5\ 199.4\ \text{cm}^{-1}$ 、 $4\ 701.8\sim 4\ 196.5\ \text{cm}^{-1}$ 谱段内, 小通草及其伪品一致性检验、聚类分析结果与性状鉴定结果一致, 可以据此进行鉴别。**结论** 该方法可用于小通草与其伪品的鉴别, 并对小通草的质量分析研究有一定意义。

关键词: 小通草; 旌节花; 青荚叶; 西南绣球; 近红外漫反射光谱; 一致性检验; 聚类分析

中图分类号: R282.5, R917.101

文献标志码: B

文章编号: 1007-7693(2017)05-0697-03

DOI: 10.13748/j.cnki.issn1007-7693.2017.05.013

引用本文: 周燕, 薛磊冰, 奕水明, 等. 小通草及其伪品的近红外一致性检验和聚类分析方法研究[J]. 中国现代应用药学, 2017, 34(5): 697-699.

Study on Conformity Test and Cluster Analysis of Stachyuri Medulla and Its Adulterants by Near Infrared Spectroscopy

ZHOU Yan, XUE Leibing, YI Shuiming, JIN Peifen(Jiaxing Drug and Food Vocational College, Jiaxing 314050, China)

ABSTRACT: OBJECTIVE To provide a rapid and simple method for identifying Stachyuri Medulla and its adulterants, based on Near-Infrared spectroscopy. **METHODS** The conformity test mode and cluster analysis mode were established after pre-treatment by the second derivative combining vector normalization method, in which the conformity index limit was set as 3.6 and the smooth points were 13. **RESULTS** The conformity test and cluster analysis results based on the wavelength range of $6\ 202.2\sim 5\ 199.4\ \text{cm}^{-1}$ and $4\ 701.8\sim 4\ 196.5\ \text{cm}^{-1}$, were coincident with variety identification. The Near-Infrared spectroscopy method could identify stachyuri medulla and its adulterants. **CONCLUSION** This method can be used for the rapid and accurate differentiation of them, and may be meaningful for the research on the quality analysis of stachyuri medulla.

KEY WORDS: stachyuri medulla; *Stachyurus chinensis* Franch.; *Helwingia japonica* (Thunb.) Dietr.; *Hydrangea davidii* Franch.; near-infrared spectroscopy; conformity test; cluster analysis

小通草为旌节花科植物喜马拉雅旌节花 *Stachyurus himalaicus* Hook. f. et Thoms.、中国旌节花 *Stachyurus chinensis* Franch. 或山茱萸科植物青荚叶 *Helwingia japonica* (Thunb.) Dietr. 的干燥茎髓, 性平, 味淡, 具有清热利尿, 下乳的功效^[1]。因其药用为髓部, 鉴别特征较少, 故市售品混淆现象严重, 普遍存在以绣球科植物西南绣球 *Hydrangea davidii* Franch. 的干燥茎髓假冒小通草牟利的情况^[2]。因此, 建立高效、可行的鉴别方法以规范小通草药材来源尤为重要。

目前, 近红外漫反射光谱技术(near-infrared spectroscopy, NIRDS)在中药学领域已被用于品种鉴定^[3]、产地鉴定^[4]、炮制鉴定^[5]、指纹图谱^[6]、含量测定^[7]、品质分析^[8]等方面, 展示出广阔的应用前景和优势^[9]。近红外光谱技术在基层检验快速鉴别假劣药品中具有不可替代的重要作用^[10]。本研究运用 NIRDS 技术建立近红外分析模型, 快速

鉴别小通草及其伪品。

1 仪器与样品

1.1 仪器

DM3000 光学显微镜(德国徕卡); MATRIX-F 傅里叶变换近红外光谱仪(德国 Bruker, 外接 1.5 cm 固体光纤探头); OPUS 软件 5.0 光谱工作站。

1.2 样品的收集与分组

样品均来源于抽检, 共收集到 30 批小通草样品。其中 11 批产地为浙江, 占 37%; 19 批产地为安徽, 占 63%。经过性状与显微鉴定, 13 批为正品旌节花(其中 2 批为中国旌节花、11 批为喜马拉雅旌节花), 6 批为正品青荚叶, 11 批为伪品西南绣球。将所有样品分成 2 组, 选择其中 17 批次的正品样本作为训练集, 用于建立鉴别模型; 另外 1 批旌节花、1 批青荚叶和 11 批西南绣球作为验证集, 用于评价模型的质量和有效性。

作者简介: 周燕, 女, 副主任中药师

Tel: (0573)83388077

E-mail: icezhouyan@163.com

2 方法和结果

2.1 性状鉴别

正品旌节花鉴别要点：表面无纹理，捏之能变形，水浸后有粘滑感。正品青莢叶鉴别要点：表面有纹理，捏之不变形，水浸后无粘滑感。伪品西南绣球的鉴别要点：表面无纹理，捏之能变形，水浸后无粘滑感。

2.2 显微鉴别

鉴别要点：正品喜马拉雅旌节花的薄壁细胞中不含草酸钙针晶；正品中国旌节花、青莢叶的薄壁细胞中含有少数草酸钙簇晶，但均不含草酸钙针晶；伪品西南绣球的薄壁细胞中草酸钙针晶束易见，针晶排列散乱，但不含草酸钙簇晶。

2.3 近红外鉴别

2.3.1 样品近红外光谱的采集与处理 用光纤探头对准小通草茎髓横切面的中间部位进行扫描，横切面较小的可略挤压以保证覆盖探头。光谱范围为 $12\,000\sim4\,000\text{ cm}^{-1}$ ，分辨率为 8 cm^{-1} 。每个样本随机抽取 3 段茎髓，每段按要求扫描 5 次，求出其平均光谱，共得到 30 张平均光谱，并按品种分类建立 3 类样本的平均标准图谱，见图 1。实验发现中国旌节花和喜马拉雅旌节花的近红外光谱特征并无区别，故以下统称旌节花。

2.3.2 建立近红外一致性模型 比较上述 3 类样本的平均标准图谱，发现在 $6\,200\sim5\,200\text{ cm}^{-1}$ 、 $4\,700\sim4\,200\text{ cm}^{-1}$ 谱段内存在较大的差异，因而选择上述谱段建立模型。用训练集的平均光谱作为比对光谱，建立近红外一致性检验模型，结果见表 1。

表 1 一致性检验模型

Tab. 1 Conformity test model

项 目	模型参数
所选谱段/ cm^{-1}	6 202.2~5 199.4; 4 701.8~4 196.5
光谱预处理方法	矢量归一+二阶导数法; 13 点平滑
阈值	CI 值为 3.6

2.3.3 模型验证 对模型的识别能力进一步评价，一致性模型对训练集共 17 张光谱实现了唯一识别；对验证集 13 个样品得出了正确的鉴别结果。正品的平均图谱均在 CI 限度以内，伪品的平均图谱均在 CI 限度以外，达到了模型建立的预期效果，结果见图 2。

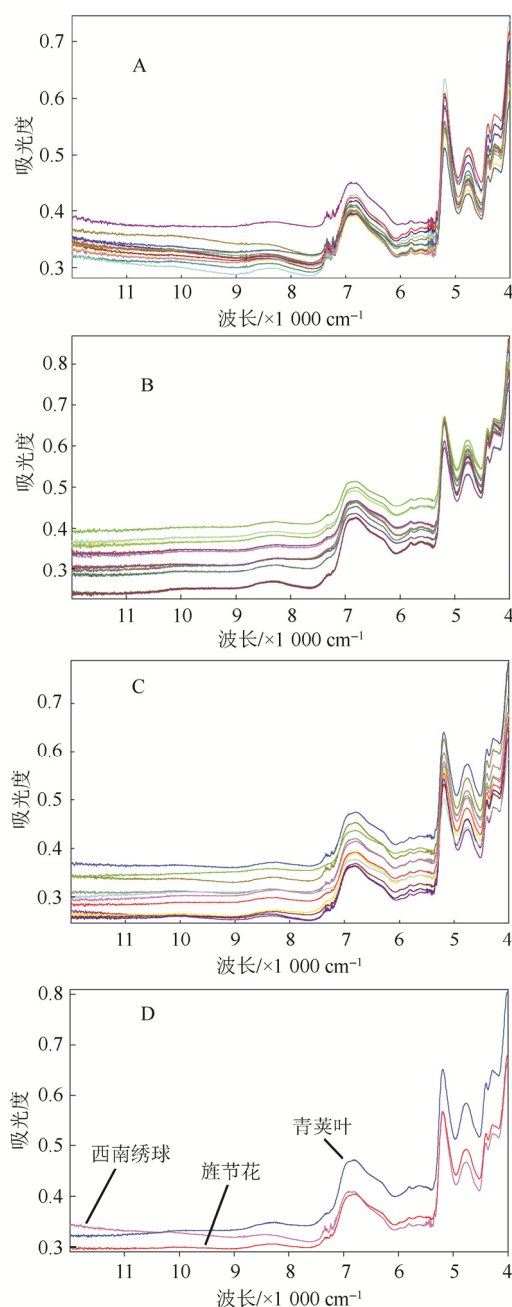


图 1 近红外光谱图

A-旌节花；B-青莢叶；C-西南绣球；D-3 类样本平均标准图谱

Fig. 1 Original NIR spectra

A-*Stachyurus chinensis* Franch.; B-*Helwingia japonica* Dietr.; C-*Hydrangea davidii* Franch.; D-average typical spectra of the 3 kind samples.

2.4 聚类分析

用 30 张小通草平均光谱在 $6\,202.2\sim5\,199.4\text{ cm}^{-1}$ 、 $4\,701.8\sim4\,196.5\text{ cm}^{-1}$ 谱段，采用矢量归一化+一阶导数 13 点平滑的预处理方法，运用标准算法，建立聚类分析模型，结果见图 3。通过此模型，小通草及其伪品也可被很好的区分。从聚类分析图中看出，正品青莢叶与伪品西南绣球的亲缘关系较近。

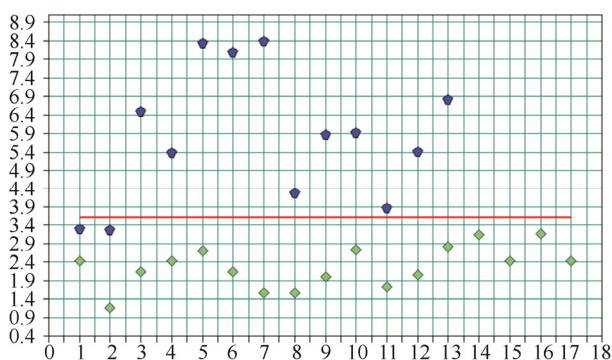


图2 一致性检验报告图

Fig. 2 Conformity test report

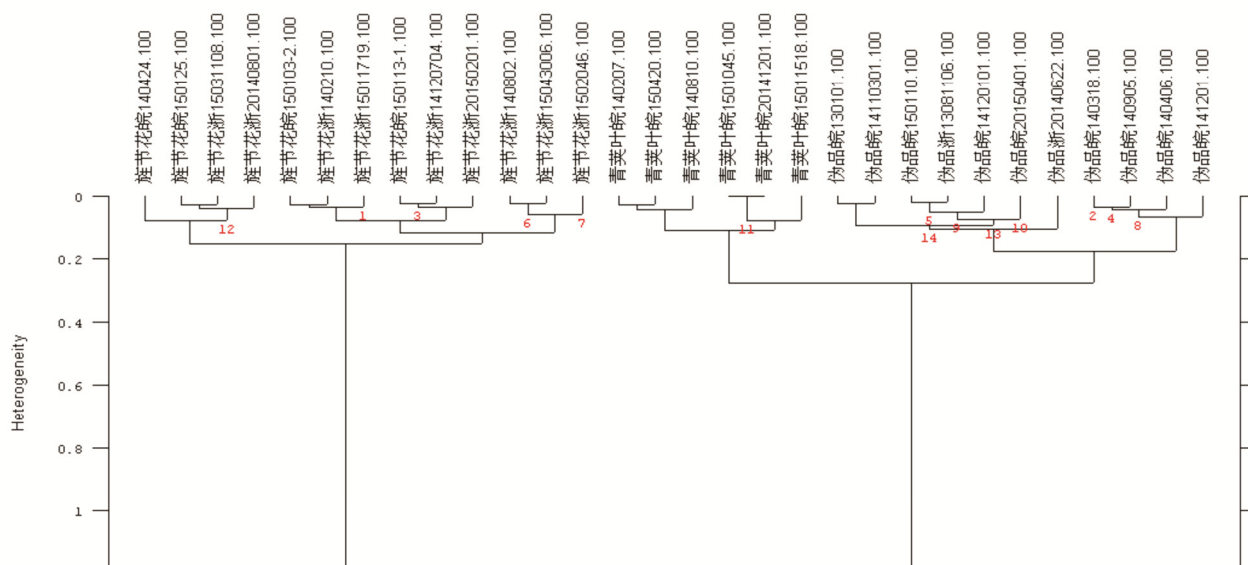


图3 聚类分析图

Fig. 3 Cluster analysis model

REFERENCES

- [1] 中国药典. 一部[S]. 2015: 48.
- [2] LUO C Q, XU X X, PENG J J. Determination on Medulla Stachyuri and its fakes [J]. Guid J TCM(中医药导报), 2005, 11(2): 57-58.
- [3] ZHU B, ZHENG Q M, QIN L P, et al. Identification of 20 species Hypericum with near-infrared diffuse reflectance spectrometry [J]. Acad J Sec Mill Med Univ(第二军医大学学报), 2003, 24(4): 455-456.
- [4] WANG G L, SHI Y, WEI Y H, et al. Application of NIR analysis in identification of genuine Cordyceps [J]. Chin Trad Herb Drugs(中草药), 2006, 37(10): 1569-1571.
- [5] BAI Y, JIA Y, WANG D, et al. Quantitative analysis of reducing sugar in Shu Dihuang Sewing with wine by near-infrared diffuse reflectance spectrum [J]. J Chin Med Mater(中药材), 2006, 29(10): 1035-1037.
- [6] LI C, YANG S C, GUO Q S, et al. FTIR fingerprint spectrograms of traditional Chinese medicine Marsdenia tenacissima [J]. China J Chin Mater Med(中国中药杂志), 2014, 39(17): 3311-3315.
- [7] ZHANG H, HAN H Y, DUAN X Y, et al. Establishment of quantitative model for determining moisture content in Jiang Huang pills by near infrared spectroscopy [J]. Chin J Hosp Pharm(中国医院药学杂志), 2015, 18(18): 1668-1671.
- [8] HU G L, CHEN L Z, CHENG H, et al. Rapid quantitative determination of *Fritillaria thunbergii* Miq Mixed into *Fritillaria cruihosa* D. Don by near-infrared diffuse reflectance spectroscopy [J]. Chin J Pharm Anal(药物分析杂志), 2005, 25(2): 150-152.
- [9] ZHAO Z Z, LIANG Z T. Application and advantage of near infrared spectroscopy technology in authentication of Chinese materia medica [J]. Chin J Chin Mater Med(中国中药杂志), 2012, 37(8): 1062-1065.
- [10] LIN H T, LIANG H L, XU W B. Quick identification of xiangshaliujun pill by near-infrared spectra conformity test model [J]. Pharmacy Today(今日药学), 2016, 26(5): 338-339, 347.

收稿日期: 2016-12-17
(本文责编: 蔡珊珊)