

近红外漫反射光谱法快速无损鉴别阿胶真伪

瞿海斌, 杨海雷, 程翼宇\*

浙江大学药物信息学研究所, 浙江 杭州 310027

**摘 要** 采用近红外光谱漫反射光谱技术和模式识别技术快速鉴别阿胶真伪。收集来源不同的阿胶(真品 8 个, 伪品 6 个), 采集其近红外漫反射光谱, 使用多重散射校正和小波变换对光谱进行预处理后, 分别应用相似度匹配和马氏距离方法建立质量鉴别模型。相似度法使用真品谱图作为标准谱图, 用样品谱图与标准谱图的相似度值来鉴别阿胶质量; 对阿胶样品进行重复扫描得到 28 张谱图, 随机分为 3 组后应用马氏距离法建立交叉验证鉴别模型。两种模式识别方法均能准确无误的鉴别阿胶真伪, 表明近红外光谱和模式识别技术结合可快速、准确、客观地进行阿胶质量鉴别, 可推广到其他中成药的质量鉴别。

**主题词** 近红外光谱; 阿胶; 真伪鉴别; 模式识别  
**中图分类号:** O657.3   **文献标识码:** A   **文章编号:** 1000-0593(2006)01-0060-03

引 言

阿胶是脊索动物门哺乳纲马科动物驴的皮经煎熬、浓缩而成的干燥胶块。药用历史已有 2000 多年, 从古至今, 均作为滋阴润燥、补血止血的良药。目前市场出现了许多用其他动物皮或混合皮制成的伪品, 给医药市场带来了混乱, 为此如何鉴别阿胶的真伪非常重要。

传统的阿胶真伪鉴别方法, 采用外观性状和理化性质等方法<sup>[1]</sup>, 需要一定的个人经验和专业知识, 而各种杂皮胶的制备工艺与真品相似, 因此其外观性状也相近, 给鉴别带来一定的困难。近年来有文献报道采用凝胶电泳、旋光性检测等方法对阿胶进行真伪鉴别<sup>[2, 3]</sup>, 但这些方法都存在实验复杂、检测时间过长等缺点。近红外(Near-Infrared, NIR)光谱分析是一种方便、快速、无损的分析技术, 光谱特性稳定, 信息量大, 能够反映样品的综合信息, 在植物药<sup>[4, 6]</sup>和动物药<sup>[7]</sup>领域均有成功应用。本文应用 NIR 光谱分析方法鉴别动物类中成药阿胶的真伪, 结果表明 NIR 光谱技术和模式识别方法相结合可实现真伪阿胶的快速鉴别。

1 实验部分

1.1 实验设备与材料

ANTARIS 傅里叶变换 NIR 光谱仪(美国 Thermo Nicolet 公司), 积分球漫反射检测器, 石英样品杯。配有 Resul 软件用

于光谱的采集。阿胶样品共 14 个, 其中正品 8 个(东阿阿胶 4 个, 福牌阿胶 4 个), 从杭州市各大药房收集; 伪品 6 个, 由宁波市药检所提供。样品说明见表 1。

Table 1 Samples of donkeyhide glue	
阿胶编号	厂家和批次
1	东阿阿胶 030917
2	东阿阿胶 030937
3	东阿阿胶 031136
4	东阿阿胶 021231
5	福牌阿胶 0210088
6	福牌阿胶 0308028
7	福牌阿胶 0308078
8	福牌阿胶 0310038
9	伪品东阿阿胶
10	伪品定陶阿胶
11	伪品滕州阿胶 1
12	伪品滕州阿胶 2
13	无名伪品阿胶
14	伪品平阴阿胶

1.2 样品 NIR 光谱采集

阿胶样品经粉碎后过 60 目筛, 过筛后的粉末进行 NIR 光谱扫描。扫描条件: 扫描次数为 32, 分辨率为 8 cm<sup>-1</sup>, 光谱范围 4 000~ 10 000 cm<sup>-1</sup>。每个样品扫描 3 次后取其平均光谱。14 个阿胶样品原始 NIR 光谱见图 1。

收稿日期: 2004-11-16, 修订日期: 2005-02-26  
基金项目: 浙江省科技厅重大科技计划(021103549)及国家“十五”重大科技攻关(2001BA701A45)项目资助  
作者简介: 瞿海斌, 1969 年生, 浙江大学药学院教授, 博士 \* 通讯联系人  
©1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

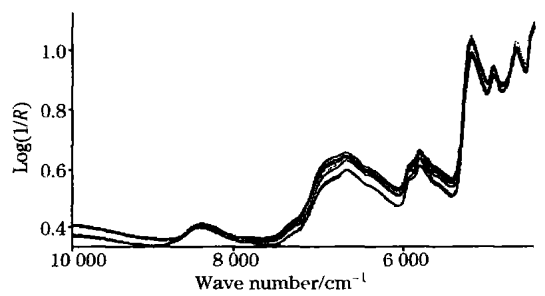


Fig 1 Raw NIR spectra of donkeyhide glue

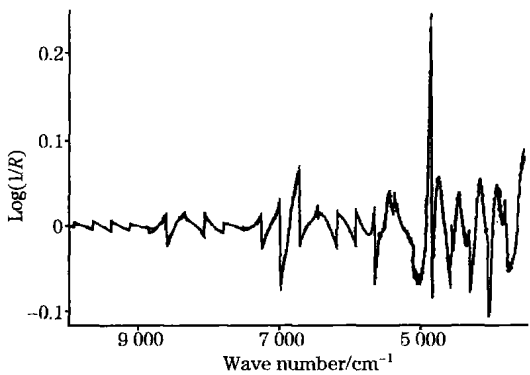


Fig 2 NIR spectra of donkeyhide glue after pretreatment

1.3 光谱预处理

不同厂家及真伪阿胶在化学组成上可能存在较大差别，但它们的原始 NIR 光谱相近，很难从原始光谱中找出特定的吸收区域以对其加以区分。NIR 光谱基线的漂移主要是由于样品的颗粒度不同所致。为减小样品颗粒大小、均一度对 NIR 光谱的影响，常采用多重散射校正技术(multiplicative signal correction, MSC)对原始 NIR 光谱进行预处理。光谱基线的漂移可采用小波变换加以消除。基线一般认为主要存在于低频部分，因此将原始信号用小波分解到适当层数，将低频部分设为零值，重构信号，便可以除去原始信号中的基线。本文采用 Haar 小波<sup>[8]</sup>在尺度为 6 的情况下对谱图进行基线校正。图 2 是经过基线校正后的阿胶 NIR 谱图。从图中可以看出，光谱经 MSC 和小波变换处理后，不仅较好的去除了基线的漂移，而且更为细致地反映了不同样品之间的差异。

2 结果与讨论

2.1 主成分分析

对经预处理后的阿胶 NIR 谱图进行主成分分析，并以第一主成分 PC1 为 X 轴，第二主成分 PC2 为 Y 轴作相关图，见图 3。8 个真品阿胶聚集在图中标识的圆圈范围内，表明其产品质量比较稳定。而伪品阿胶投影点散落在四周，没有一个投影在真品聚集的范围内，表明其与真品阿胶间的质量差异明显。故可利用阿胶的 NIR 光谱，应用模式识别方法对真伪阿胶进行快速鉴别。

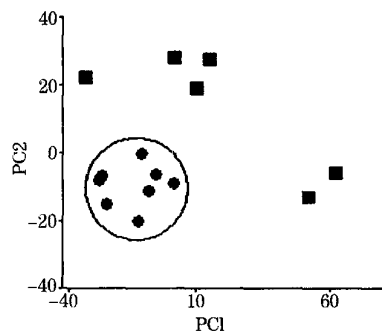


Fig 3 Results of PC analysis for NIR spectra of donkeyhide glue

2.2 NIR 光谱相似度匹配法

计算光谱相似度<sup>[9]</sup>是一种常用的真伪质量评价方法。首先对未知样品光谱和标准光谱进行归一化处理；然后将样品光谱映射到标准光谱的空间，并计算出正交于标准光谱的向量  $D_i$ 。计算出  $\|D_i\|$  即可得到相似度值。将真品阿胶中的两个品种(东阿阿胶 030937 和福牌阿胶 0308078)作为标准，以其 NIR 光谱为标准图谱，计算其他样品光谱的相似度，结果见图 4。以相似度 95% 为阈值，可以将真伪阿胶(真品# 1 ~ # 8, 伪品# 9~ # 14)明显的区分开。

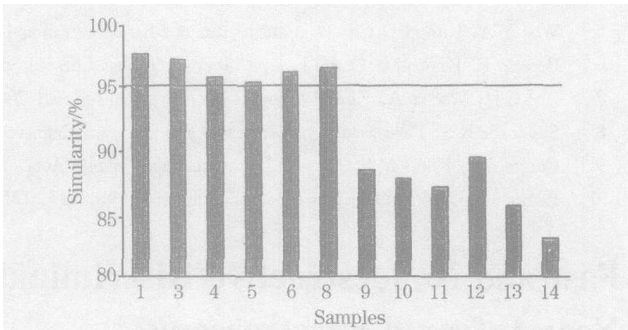


Fig 4 Similarity values of NIR spectra of donkeyhide glue samples

2.3 主成分得分马氏距离法

在模式识别中常利用样本间的距离表示其间的差异，根据样本到各类的距离远近来判断样本所属的类别。马氏(Mahalanobis)距离<sup>[10]</sup>是其中用得较多的一种，该距离不必对数据进行标准化处理并且可以避免由于特征相关而导致的距离量测的偏离。本文首先对 NIR 光谱矩阵进行主成分降维处理，再利用其主成分得分来计算马氏距离。

Table 2 Cross-validation set of donkeyhide glue samples

组名	样品	样品数
1	东阿阿胶 031136, 东阿阿胶 030937,	10
	福牌阿胶 0210088, 伪品平阴阿胶, 伪品定陶阿胶	
2	东阿阿胶 030917, 福牌阿胶 0308028,	10
	福牌阿胶 0308078, 伪品东阿阿胶, 伪品滕州阿胶 1	
3	东阿阿胶 021231, 福牌阿胶 0310038, 伪品滕州阿胶 2, 无名伪品阿胶	8

Table 3 Prediction of cross-validation of mahalanobis distance

样品	到 class1 距离的平均值	到 class2 距离的平均值	正确率 / %
真品阿胶	1.059	2.676	100
伪品阿胶	4.017	2.094	100

注: Class 1, 真品; Class 2, 伪品

由于所有阿胶样品仅 14 个, 对所有样品隔一个月后再次扫描, 所有的谱图一起来进行建模和预测。将全部 28 张光谱分为三组, 采用交叉验证的方法, 即每次取两组作为校正集建模, 第三组进行预测, 循环进行。样品分组情况见表 2。所建模型预测结果见表 3。可以看出, 交叉验证的结果正确

率为 100%。

3 结 论

本文建立了一种基于 NIR 漫反射光谱技术的中成药阿胶的质量快速鉴别方法。采集阿胶粉末的 NIR 谱图, 并对其进行 MSC 和小波变换预处理, 然后分别运用相似度匹配和马氏距离方法建立鉴别模型, 结果表明所建立的模型都能准确鉴别出真品及伪品阿胶。该方法和其他阿胶真伪鉴别方法相比, 具有快速、准确、客观等优点, 克服了人工鉴别方法易受人为主观因素的影响以及其他分析方法过于复杂和耗时的缺点, 有望应用于其他中成药的质量鉴别。

参 考 文 献

[ 1 ] LI Ji-jin(李继锦). China New Medicine(中国新医药), 2003, 2(9): 101.  
[ 2 ] LI Feng, ZHANG Zhen-qiu, HAN Jia-heng(李峰, 张振秋, 韩家珩). Lishizhen Medicine and Materia Medica Research(时珍国医国药), 1999, 10(5): 346.  
[ 3 ] QU Ling-bo, LIU Hao, XIANG Bing-ren(屈凌波, 刘浩, 相秉仁). Computers and Applied Chemistry(计算机与应用化学), 2002, 19(4): 411.  
[ 4 ] ZHAO Chen, QU Hai-bin, CHENG Yiyu(赵琛, 瞿海斌, 程翼宇). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(1): 50.  
[ 5 ] Woo Y A, Kim H J, Cho J, et al. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 1999, 21: 407.  
[ 6 ] Bertran E, Blanco M, Coello J, et al. Journal of Near Infrared Spectroscopy, 2000, 8: 45.  
[ 7 ] Cho C H, Woo Y A, Kim H J, et al. Microchemical Journal, 2001, 68(2): 189.  
[ 8 ] Stankovic R S, Falkowski B J. Computers and Electrical Engineering, 2003, 29: 25.  
[ 9 ] Cuesta S Z, Khots M S, Massart D L. Analytica Chimica Acta, 1994, 285: 181.  
[ 10 ] Blanco M, Coello J, Iturriaga H, et al. Analyst, 1998, 123: 135R.

Fast and Nondestructive Discrimination of Donkeyhide Glue by Near-Infrared Spectroscopy

QU Hai-bin, YANG Hai-lei, CHENG Yiyu\*  
Pharmaceutical Informatics Institute, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

**Abstract** Near-infrared (NIR) diffuse reflectance spectroscopy and pattern recognition techniques were applied to develop a fast identification method of a Chinese patent medicine-donkeyhide glue. Samples from different manufactures (eight genuine samples and six counterfeits) were collected, and their NIR spectra were obtained. NIR spectra were pretreated with multiplicative signal correction (MSC) and wavelet transformation to diminish baseline offset. Similarity and Mahalanobis distance methods were separately used to qualify donkeyhide glue. For the similarity calculation, spectra of the two real ones were selected as standards, and then others were compared with the standards to obtain the match value. All the samples were rescanned once for the Mahalanobis distance methods, and totally twenty eight spectra were separated into three sets for cross-validation. The two methods can both distinguish the counterfeits of donkeyhide glue successfully. The proposed method is accurate and robust, and could be used in the discrimination of other traditional Chinese medicines.

**Keywords** Near-infrared diffuse reflectance spectroscopy; Donkeyhide glue; Discrimination analysis; Pattern recognition

(Received Nov. 16, 2004; accepted Feb. 26, 2005)

\* Corresponding author