

## 基于连续小波变换 FTIR 鉴定青箱子及鸡冠子的研究

张长江<sup>1</sup>, 李丹婷<sup>2</sup>, 梁久祯<sup>1</sup>, 程存归<sup>2</sup>

1 浙江师范大学数理与信息工程学院, 浙江 金华 321004

2 浙江师范大学化学与生命科学学院, 浙江 金华 321004

**摘要** 借助 OMNI 采样器, 应用傅里叶变换红外光谱方法直接、快速、准确地测定青箱子及其伪品鸡冠子的红外光谱。利用连续小波变换对真伪品的红外光谱进行放大处理, 以有效突出真伪品间的红外光谱差异程度, 从而提高鉴定正确率。采用对信号奇异性具有良好探测能力的 Morlet 小波做小波母函数, 对青箱子真伪品的红外光谱进行若干尺度的一维连续小波变换, 在各个尺度下观察青箱子的真伪品的红外光谱的差异程度, 从中选择一个差异程度最为明显的尺度来区分青箱子真伪品。结果表明: 基于连续小波变换的傅里叶红外光谱分析方法能够有效鉴别同科同属不同种植物中药材。

**关键词** 傅里叶变换红外光谱法; 青箱子; 鸡冠子; 鉴定; 连续小波变换

中图分类号: O653.3 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2007)01-0050-04

### 引言

青箱子(*Semen celosiae*)为常用中药。其来源为苋科植物青箱(*Celosiae argentea* L.)的干燥成熟种子。其功效为清肝、明目、退翳。用于肝热目赤、眼生翳膜、视物昏花、肝火眩晕、皮肤痒疹等症<sup>[1]</sup>。近年来中药的研究日益受到重视, 然而市售品种多有混杂, 为了掌握市售青箱子商品品种情况, 合理制定青箱子药材质量标准, 开发青箱子药物资源。我们收集了市售青箱子及伪品鸡冠子(*Semen celosiae cristatae*) (其来源为苋科植物鸡冠花 *Celosiae cristata* L. 的干燥成熟种子)进行了研究<sup>[2]</sup>。青箱子与其伪品外形非常相似, 而且由于种子类中药含有较高的脂肪油, 采用传统的方法如性状鉴别、显微鉴别和理化鉴别, 以及现代仪器薄层色谱、气相色谱和高效液相色谱等均得不到理想效果。而红外光谱以其特有的“指纹”特性, 越来越受到人们的重视<sup>[3]</sup>。常规的红外光谱法需要对药材进行分离提取或采用粉末压片法。对药材进行分离提取, 操作较为复杂, 还会引入萃取溶剂的干扰, 并且重复性不高; 而采用压片法进行无损鉴别, 则由于分散剂的比例及片的厚度不同而使红外吸收强度和药材中某一有效成分并非完全成正比<sup>[4]</sup>。而采用傅里叶变换红外光谱直接测定法应用于中药材的鉴别已有报道, 使重复性得到了较大的提高<sup>[5-8]</sup>。本文利用傅里叶变换与红外光谱仪, 借助 OMNI 采样器直接、快速、准确地测定青箱子及其伪品的红外光

谱。采用对信号奇异性具有良好探测能力的 Morlet 小波做小波母函数, 对青箱子真伪品的红外光谱进行若干尺度的一维连续小波变换, 在各个尺度下观察青箱子的真伪品的红外光谱的差异程度, 从中选择一个差异程度最为明显的尺度来区分青箱子真伪品。

### 1 基于连续小波变换的数据处理原理与方法

近年来, 小波分析成为信号处理领域中一种强有力的工具。其基本思想是将一个信号投影到一个由称之为“分析小波”的伸缩和平移构成的一族基本函数上<sup>[9]</sup>。这种变换是可逆的, 信号可以由小波分解系数进行重构。小波变换分为连续小波变换和离散小波变换两种形式, 其中离散小波变换最为常用, 它主要基于多分辨率分析的思想并且可以写成数字滤波器的形式。其中很重要的一点是离散小波变换可以构造正交小波基并有众多的推广形式, 因而在编码和数据簇等应用中是一种非常经济实用的方法。

连续小波变换是基于群理论, 它更为灵活, 往往能够抽取信号中特定的有用信息。在这里必须强调的是, 决不要将连续小波变换的离散形式与离散小波变换混淆。离散小波变换是基于固定的二进网格, 在选定了一种合适的小波后存在多分辨率分析和正交基。而连续小波变换是一种多尺度表示, 并不存在正交基。

将任意  $L^2(R)$  空间中的函数  $f(t)$  在小波基下进行展开,

收稿日期: 2005-11-01, 修订日期: 2006-03-16

基金项目: 浙江省自然科学基金项目(301468)资助

作者简介: 张长江, 1974年生, 浙江师范大学数理与信息工程学院副教授

e-mail: zcj74922@zjnu.cn

称这种展开为函数  $f(t)$  的连续小波变换, 其表达式为

$$WT_f(a, \tau) = \langle f(t), \Psi_a \tau(t) \rangle = \frac{1}{\sqrt{a}} \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \overline{\Psi\left(\frac{t-\tau}{a}\right)} dt$$

其中  $a$  和  $\tau$  分别称为尺度因子和平移因子。可见, 小波变换同傅里叶变换一样, 都是一种积分变换。将函数  $f(t)$  在小波基下展开, 这意味着将一个时间函数投影到二维的时间-尺度相平面上, 由于小波基本身所具有的特点, 将函数投影到小波域后, 有利于提取函数的某些本质特征。

现在比较流行的基于小波变换的探测信号奇异性的方法多数是基于离散正交小波变换或二进小波及样条小波方法, 他们基本上都是基于小波系数的模极大和过零点的方法。虽然提出了形形色色的方法, 但是普遍存在的一个问题就是探测信号中微小变化的能力较差, 这主要是由离散小波变换的本质所决定的。而连续小波变换与上述几种经典的小波变换相比, 在探测信号的奇异性方面有着更大的优势, 能够更加有效地探测信号中的微弱奇异性。本文中青箱子同其伪品的傅里叶红外光谱区别不是特别明显, 直接应用其傅里叶红外光谱鉴别青箱子及其伪品往往容易造成误判。对他们的傅里叶红外光谱进行一维连续小波变换后, 在不同的分辨率下对其进行有效分析, 能够放大它们间的差别以有效鉴别青箱子及其伪品。

本文主要集中于连续小波变换在探测一维信号奇异性中的应用, 我们在这里选择各向异性的 Morlet 小波作为“分析小波”, 它有良好的时频局部性, Morlet 小波是一种单频复正弦调制高斯波, 它的时频域形式如下<sup>[10]</sup>

$$\text{时域: } \Psi(t) = e^{-\frac{t^2}{2}} e^{j\omega_0 t}, \quad \omega_0 \geq 5$$

$$\text{频域: } \Psi(\omega) = \sqrt{2\pi} e^{-\frac{(\omega - \omega_0)^2}{2}}$$

## 2 实验部分

### 2.1 材料

青箱子为苋科植物青箱 *Celosia argentea* L. 的干燥成熟种子, 鸡冠子为苋科植物鸡冠花 *Celosia cristata* L. del 干燥成熟种子。所有样品均由浙江省金华市药检所提供, 并经过浙江省金华市药检所中药科和浙江师范大学植物教研室鉴定。

### 2.2 仪器

美国 Nicolet 公司生产的 NEXUS 670 型傅里叶变换红外光谱仪, DTGS 检测器, OMNIC E.S.P. 5.1 智能操作软件, OMNI 采样器, 光谱范围  $4000 \sim 650 \text{ cm}^{-1}$ , 分辨率  $4 \text{ cm}^{-1}$ , 扫描累加次数 32 次。

### 2.3 测试方法

在采集数据前, 根据仪器测试要求把采样器水平放置在傅里叶变换红外光谱仪的样品仓中, 采用单面刀分别切取样品种仁及外表皮部置于 OMNI 采样器锗晶片与校正压力装置之间, 按照所给定的测试条件直接测定样品的 FTIR(横坐标为波数, 纵坐标为吸光度)。为了降低测定误差, 图谱采用自动校正法进行基线校正。

### 2.4 数据分析

通过测定, 得到青箱子及鸡冠子种仁及外表皮的 FTIR。根据吸收峰的吸光度值特点, 利用自编程序读取不同波数段上的吸光度; 采用 matlab 软件进行小波变换分析。应用对信号奇异性具有良好探测能力的 Morlet 小波做小波母函数, 对青箱子及鸡冠子种仁及外表皮的红外光谱进行若干尺度的一维连续小波变换, 在各个尺度下观察青箱子的真伪品的红外光谱的差异程度, 从中选择一个差异程度最为明显的尺度来区分青箱子及鸡冠子。

## 3 结果与分析

对获得青箱子和鸡冠子的种仁和外表皮的红外光谱分别进行了 5 尺度的连续小波变换, 在对青箱子和鸡冠子的种仁和外表皮的红外光谱分别进行连续小波变换时, 如果所取的尺度过小, 则小波域的青箱子和鸡冠子的红外光谱细节过多, 不利于分辨出青箱子及其伪品的小波域红外光谱的主要区别。如果所取的尺度过大则可能模糊了小波域的青箱子和鸡冠子的红外光谱的主要差异, 同样不利于有效鉴别青箱子和鸡冠子。因而要根据具体情况选取适当的尺度, 以在小波域有效的突出青箱子和鸡冠子间的差异。

### 3.1 青箱子和鸡冠子的种仁比较

图 1 为青箱子的种仁的红外光谱及其在第 4 尺度下的连续小波变换红外光谱, 图 2 为鸡冠子的种仁的红外光谱及其在第 4 尺度下的连续小波变换红外光谱。这里选择第 4 尺度是因为在其他尺度时鸡冠花和青箱子的小波系数不如此时明显。

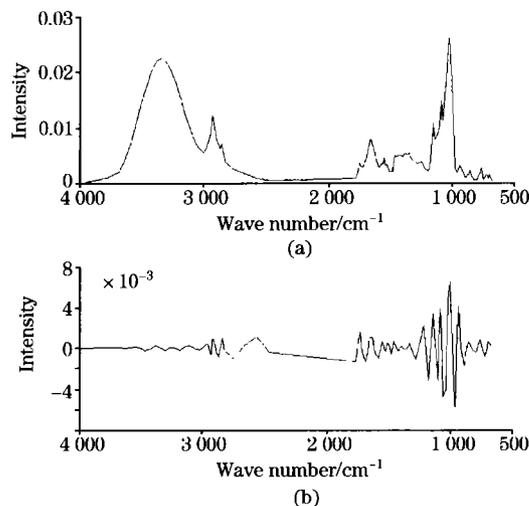


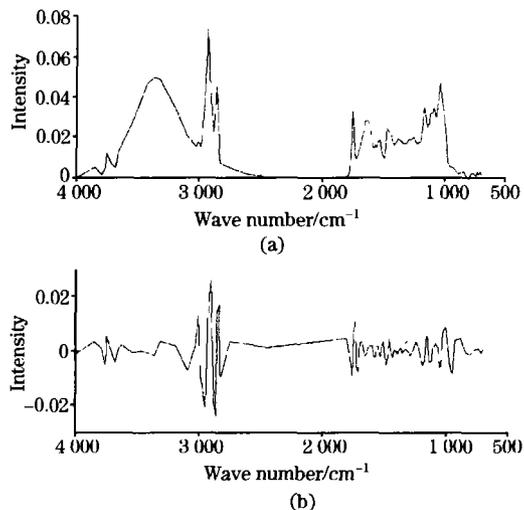
Fig 1 FTIR of kernel of semen celosiae; and its wavelet coefficients

(a): FTIR of kernel of semen celosiae;

(b): Wavelet coefficients of FTIR of kernel of semen celosiae

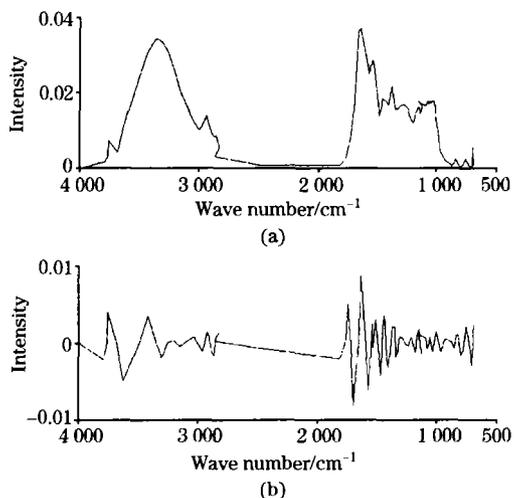
从图 1 和图 2 中可以看出, 二者的红外光谱有所差异, 二者所含化学成分均在红外光谱中表现出来。其中  $3400 \text{ cm}^{-1}$  左右的吸收峰是种仁中所含水分及羟基的吸收,  $1735 \text{ cm}^{-1}$  左右的吸收是脂肪酸酯的羰基吸收, 鸡冠子比青箱子的

吸收峰要强得多,说明鸡冠子含有更多的脂肪酸酯。而且鸡冠子在  $3\ 000\sim 2\ 900\ \text{cm}^{-1}$  的饱和 C—H 键的吸收峰也要比青箱子强得多,说明种仁内含有较多的饱和脂肪烃基,这与脂肪酸酯的含量相一致。另外,鸡冠子在  $3\ 050\ \text{cm}^{-1}$  左右有一明显的吸收峰出现,而青箱子非常弱,说明鸡冠子含有更多的萜类及芳香化合物。在指纹区范围二者的吸收峰位尽管较相近,但峰形也有所区别。经过小波变换后差异性得到了



**Fig. 2 FTIR of kernel of semen celosiae cristatae and its wavelet coefficients**

(a): FTIR of kernel of semen celosiae cristatae;  
(b): Wavelet coefficients of FTIR of kernel of semen celosiae cristatae



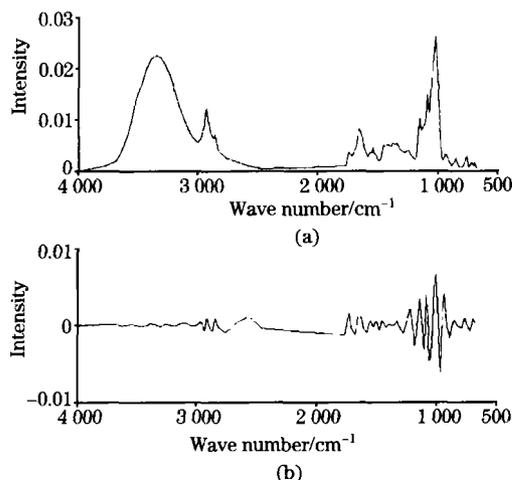
**Fig. 3 FTIR of primary cuticula of semen celosiae and its wavelet coefficients**

(a): FTIR of primary cuticula of semen celosiae;  
(b): Wavelet coefficients of FTIR of primary cuticula of semen celosiae

进一步的放大。

### 3.2 青箱子和鸡冠子的种皮比较

图 3 和图 4 分别为青箱子和鸡冠子种皮的 FTIR 及其在第 4 尺度下的连续小波变换红外光谱。



**Fig. 4 FTIR of primary cuticula of semen celosiae cristatae and its wavelet coefficients**

(a): FTIR of primary cuticula of semen celosiae cristatae;  
(b): Wavelet coefficients of FTIR of primary cuticula of semen celosiae cristatae

从图 3 和图 4 中可以看出,二者几乎不含脂肪酸酯,说明脂肪酸酯主要集中在种仁内。二者的羟基吸收较强,且 C—O 键的吸收峰也较突出,说明外表皮含有较多的纤维素多糖类。其他吸收峰二者也有区别,而第 4 尺度下的连续小波变换后,青箱子与鸡冠子的差别已得到放大。

## 4 结 论

利用傅里叶变换红外光谱法,借助于 OMNI 采样器直接测定中药材的 FTIR,可以排除萃取法和红外制样时的不确定因素。由于 OMNI 采样器是“点对点”直接采样测定,使红外光谱吸收峰的吸光度与药材中的有效成分成正比,从而增大测定的准确性。为了更加有效的突出青箱子与其伪品鸡冠子间的差异,对 FTIR 进行一维连续小波变换,在各个不同的分辨率下分析青箱子及鸡冠子间的差异。从若干尺度中选择一个差异最大的尺度作为分析尺度,以有效的鉴别青箱子及其伪品鸡冠子。对于不同中药材,只要所含成分恒定,其红外光谱的吸收面貌也会基本一致,由于傅里叶变换红外光谱直接测定法具有较高的分辨率及准确性,因此 FTIR 结合连续小波变换法具有较高的客观性和可重复性。本法直接、快速、准确,可用于中药材的鉴别鉴定。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] The Pharmacopoeia Committee of the People' s Republic of China(国家药典委员会). Chinese Pharmacopoeia(中国药典)(2000. Vol. I ). Beijing: Chemical Industrial Publishing House(北京: 化工业出版社), 2000. 157.
- [ 2 ] National Institute for the Control of Pharmaceutical & Biological Products, State Drug Administrate, the People' s Republic of China; Guangdong Provincial Institute for Drug Control(中国药品生物制品检定所, 广东省药品检定所). Photo Album for Traditional Chinese Herbal Medicines and Their Confusable Varieties Identification (中国中药材真伪鉴别图典)(3). Guangzhou: Guangdong Science & Technology Press(广州: 广东科技出版社), 1997. 114.
- [ 3 ] CHENG Cur gui(程存归). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(2): 282.
- [ 4 ] WANG Zhao, SUN Siu qin, LI Xiaobo, et al(王 钊, 孙素琴, 李晓波, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2001, 21(3): 311.
- [ 5 ] CHENG Cur gui, RU AN Yong ming, LI Bing lan(程存归, 阮永明, 李冰岚). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(11): 1355.
- [ 6 ] CHENG Cur gui, SU N Cui rong, PAN Yuan jiang(程存归, 孙翠荣, 潘远江). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(9): 1055.
- [ 7 ] CHENG Cur gui, YING Tao kai(程存归, 应桃开). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(1): 36.
- [ 8 ] CHENG Cur gui, GUO Shu liang, CHEN Jian hua(程存归, 郭水良, 陈建华). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(6): 954.
- [ 9 ] YANG Fu sheng(杨福生). Engineering Analysis and Application of Wavelet Transform(小波变换的工程分析与应用). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2003. 22.
- [ 10 ] PENG Yu hua(彭玉华). Wavelet Transform and Its Engineering Application(小波变换与工程应用). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2000. 16.

## Identification of Semen Celosiae and Semen Celosiae Cristatae Using Continuous Wavelet Transform with FTIR

ZHANG Chang jiang<sup>1</sup>, LI Dai ting<sup>2</sup>, LIANG Ji r zhen<sup>1</sup>, CHENG Cur gui<sup>2</sup>

1. College of Mathematics, Physics and Information Engineering, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China

2. College of Chemistry and Life Science, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China

**Abstract** Infrared spectra of semen celosiae and semen celosiae cristatae were obtained directly, quickly and accurately by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) with OMNI sampler. Continuous wavelet transform was used to extrude local region of infrared spectra of semen celosiae and its confusable varieties. The difference of infrared spectra between semen celosiae and semen celosiae cristatae was extruded greatly. Accurate identification rate was improved greatly. Morlet wavelet, which can detect singular values of signal effectively, was selected as the mother wavelet. One dimensional continuous wavelet transform was implemented for the infrared spectra of semen celosiae and its confusable varieties. The difference between semen celosiae and semen celosiae cristatae was observed at all scales in the wavelet domain. An optimal scale, at which the difference between semen celosiae and semen celosiae cristatae was the most obvious, was selected to identify semen celosiae and semen celosiae cristatae. The results show that it is effective to apply continuous wavelet transform on the basis of FTIR to identify the traditional Chinese medicinal materials, which are the same genus but different species.

**Keywords** Fourier transform infrared spectroscopy; Semen celosiae; Semen celosiae cristatae; Identification; Continuous wavelet transform

(Received Nov. 1, 2005; accepted Mar. 16, 2006)