

基于荧光光谱法的中药凉茶颗粒的快速判别分析

彭翠红,郭会时*,王少玲,陈小康
(韶关学院 化学与环境工程学院,广东 韶关 512005)

[摘要] 目的:建立快速鉴别中药凉茶颗粒的方法。方法:测定凉茶颗粒样品的二维及三维荧光光谱,提取图谱特征信息(λ_{Ex} , λ_{Em} , I_{Ex} , I_{Em}),比较不同品种、不同厂家及不同批次凉茶颗粒荧光光谱图的差异;利用 SPSS 17.0 软件对不同品种及不同厂家的产品进行分类及鉴别。结果:不同品种及不同厂家的凉茶颗粒荧光光谱图差异显著,而同品种同厂家不同批次的则差异极小;不同品种及不同厂家凉茶颗粒的判别分析结果与实际结果完全吻合。结论:结合荧光光谱法与计算机模式识别用于中药凉茶颗粒的分类和鉴别,方法简便、快捷、准确。

[关键词] 凉茶颗粒; 荧光光谱; 判别分析; 模式识别

[中图分类号] R284.1 [文献标识码] A [文章编号] 1005-9903(2014)22-0069-05

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2014220069

[网络出版地址] <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20141010.1022.014.html>

[网络出版时间] 2014-10-10 10:22

Rapid Discriminant Analysis of Herbal Tea Particles Based on
Fluorescent Spectroscopy

PENG Cui-hong, GUO Hui-shi*, WANG Shao-ling, CHEN Xiao-kang
(College of Chemistry and Environmental Engineering, Shaoguan University, Shaoguan 512005, China)

[Abstract] **Objective:** The study aimed to establish a convenient analytic method to identify herbal tea particles from different kinds or sources. **Method:** The two-dimensional and three-dimensional fluorescence spectra of 35 herbal tea particle samples were determined, and the characteristics and differences of the spectra were comparatively analyzed. At the same time, the characteristic spectra parameters. λ_{Ex} , λ_{Em} , I_{Ex} and I_{Em} , were extracted. The analysis was performed using SPSS 17.0. **Result:** There were significant differences exhibited in their fluorescence spectrum of herbal tea particles from different kinds and sources. However, slight differences of fluorescence spectra were observed in different production batches of herbal tea particle in the same type from the same factory. The identification analysis matched well with the actual results. **Conclusion:** The fluorescence spectroscopy combining with computer pattern recognition is a useful method in the rapid identification of herbal tea particles.

[Key words] herbal tea particle; fluorescence spectra; discriminant analysis; Pattern recognition

中药常用 UV,IR,HPLC,GC,MS 等方法获得其所含成分的化学数据,再根据一定的方法进行识别^[1-2]。在测定中,大多采用微观组分分析进行鉴别评价,测定前需对样品进行提取、除杂质等前处理,操作较为繁琐费时,容易丢失某些成分。近年来,随着化学计量学的发展,越来越多地倾向于采用模式识别技术处理实验数据^[3-8],以解决样品分类和质量鉴定的难题,聚类分析^[9-12]、判别分析^[8,13-15]、主成分分析^[16-18]、统计识别^[19]、人工神经网络^[20]等方法受到普遍重视。

[收稿日期] 20140623(006)
[基金项目] 教育部留学回国人员科研启动基金项目(第 39 批)
[通讯作者] * 郭会时,博士,教授,从事复杂物分离分析研究,Tel:18998665725,E-mail:guohuishih@163.com

中药凉茶颗粒的分子荧光光谱图是混合物中所有能产生荧光的组分的光谱叠加,其图谱特征是各混合物质的共性反映,直观表现为荧光光谱的最大激发波长(λ_{Ex})、最大发射波长(λ_{Em})以及对应的最大荧光激发和发射强度(I_{Ex} , I_{Em})同时变化的信息。本文通过测定中药凉茶颗粒二维荧光光谱图及三维荧光等高线指纹图谱,对比分析图谱的特征和差异,对中药凉茶颗粒进行初步鉴别及评价,同时提取荧光光谱图的特征信息 λ_{Ex} , λ_{Em} , I_{Ex} , I_{Em} , 结合判别分析模式识别技术,有效地实现了中药凉茶颗粒品种及厂家的快速鉴别。

1 材料

所有凉茶颗粒样品均购自韶关市各大药房,生产厂家和产品批号列于表 1。

广东凉茶颗粒处方包括岗梅、山芝麻、五指柑、淡竹叶、木蝴蝶、布渣叶、火炭母、金沙藤、广金钱草、金樱根,辅料为蔗糖粉;板蓝根颗粒处方包括板蓝根,辅料为蔗糖粉;夏桑菊颗粒处方包括夏枯草、野菊花、桑叶,辅料为蔗糖粉;廿四味颗粒处方包括冬桑叶、银花藤、鬼针草、鱼腥草、土牛膝、枇杷叶、五指柑、路边菊、白纸扇、金沙藤、鸭脚木、田基王、布楂叶、三丫苦、金钱草、淡竹叶、余甘子、岗梅片、黄牛茶、木槵片、山芝麻、葫芦茶、土公英、火炭母,辅料为蔗糖粉。

2 方法与结果

准确称量 0.30 g 中药凉茶颗粒样品于烧杯中,加少量二次蒸馏水溶解后定容 100 mL,室温下测定其激发、发射光谱,其荧光特征参数见表 1。本实验每个批号均平行测定了 3 次,记录平均结果。

2.1 光谱条件 LS-55 型分子发光光度计(PE 公司),Flour 方式,激发狭缝 15 nm,发射狭缝 15 nm,扫描速度 500 nm·min⁻¹,三维扫描次数 20,扫描步长 15 nm。数据处理采用 SPSS 17.0 软件。

2.2 凉茶颗粒荧光光谱的比较分析

2.2.1 不同品种凉茶颗粒比较 图 1 为 4 个品种的中药凉茶颗粒的二维和三维荧光光谱图。对比可见,4 种凉茶颗粒的荧光光谱图无论以二维、还是三维方式表征均在峰形、峰位和峰强等方面呈现出明显的差异,这是由于不同品种凉茶颗粒的主成分不同所致,表明直接利用荧光光谱图即可顺利对不同品种中药凉茶颗粒进行判别。

2.2.2 不同厂家同种凉茶颗粒比较 图 2 为不同厂家生产的板蓝根荧光光谱图,由图可见,不同厂家的板蓝根荧光光谱图的特征峰峰位、峰强均存

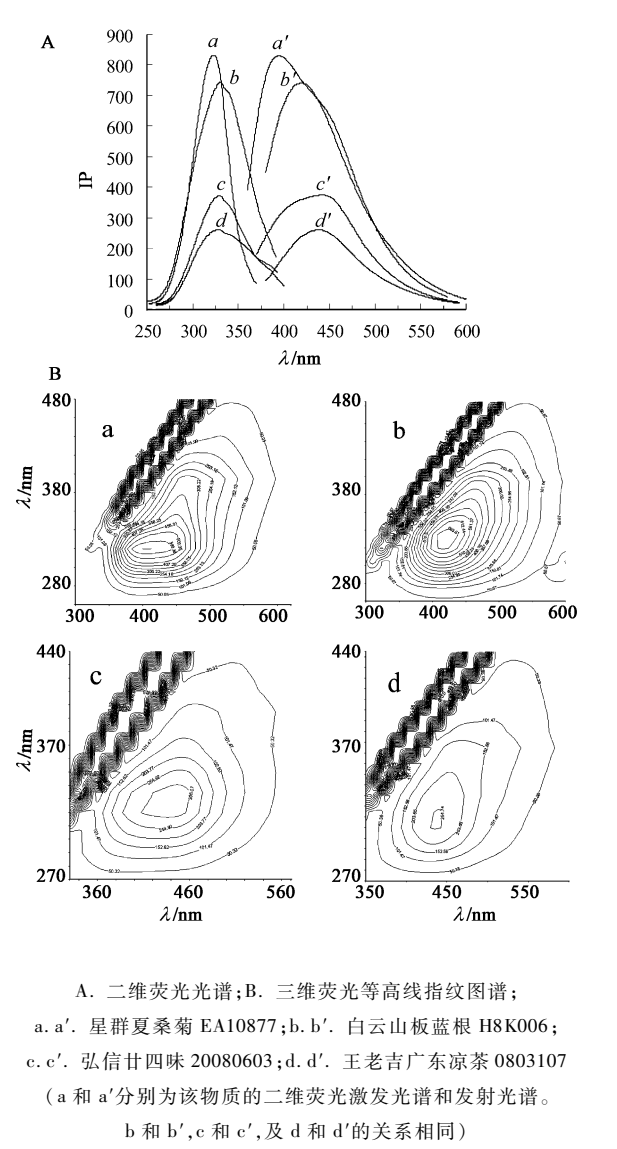


图 1 不同品种凉茶颗粒的二维、三维荧光光谱

在差异,其中以三维荧光等高线指纹图谱所反映的特征差异最为明显。峰强上的差异是由于不同厂家生产的板蓝根颗粒各成分配料比不同,各成分含量不同所导致;同时,峰位上的差异与不同厂家实际生产过程中的各个环节有关,如生产工艺、生产条件、各原料来源、各原料和辅料的调配比、各成分构成比等。实验中同时也比较了各不同厂家生产的广东凉茶、廿四味颗粒以及夏桑菊凉茶颗粒的荧光光谱,其结果与不同厂家生产的板蓝根的比较结果相近(由于篇幅所限,其荧光光谱图在此省略)。结果显示,以三维荧光等高线指纹图谱能有效区分来源于不同生产厂家的同品种中药凉茶颗粒。

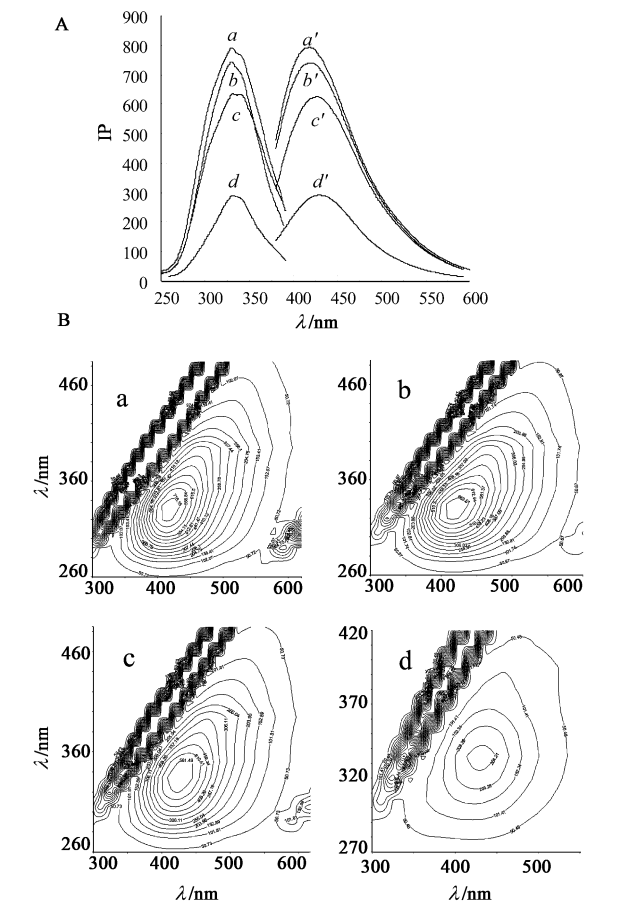
2.2.3 同厂家不同批号的同种凉茶颗粒荧光光谱比较 测定并比较了测定并分别比较了样品号

表 1 凉茶颗粒样品来源及其荧光光谱特征参数 (n = 3)

样品	生产厂家	批号	样品号	$\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}$ nm	I_{Ex}/I_{Em} (max)	
广东凉茶颗粒(广东凉茶)	广州王老吉药业股份有限公司(王老吉)	0803107	(1)	328/438	261/261	
		0806127	(2)	328/437	292/291	
		0806011	(3)	328/437	256/255	
	汕头市金峰食品实业有限公司(金药吉)	20080515	(4)	322/388	661/659	
		20080715	(5)	322/388	694/695	
	博罗罗浮山双梅爽保健食品有限公司(双梅爽)	20080801	(6)	343/428	649/651	
		20080903	(7)	343/428	631/634	
	香港四洲制药集团公司(四洲)	20080502	(8)	343/429	728/731	
板蓝根颗粒(板蓝根)	康诺天然植物食品有限公司(粤泰)	080411	(9)	331/429	373/376	
		081125	(10)	331/429	289/291	
	江西大自然制药有限公司(胡卓仁)	20080603	(11)	346/434	870/867	
		20080504	(12)	331/418	792/792	
	广州白云山和记黄埔中药有限公司(白云山)	F8K015	(13)	329/419	685/680	
		H8K006	(14)	329/419	743/740	
	广西亿康药业股份有限公司(亿康)	0801281	(15)	335/426	617/614	
		0803261	(16)	335/426	630/625	
廿四味颗粒(廿四味)	广东弘信药业有限公司(弘信)	20080706	(17)	329/442	373/374	
		20080603	(18)	329/442	360/360	
		20080803	(19)	329/445	333/330	
	梧州市云龙保健食品饮料厂(云龙)	20080819	(20)	330/427	244/242	
		20070419	(21)	330/429	226/225	
		20081019	(22)	330/427	244/244	
	康诺天然植物食品有限公司(粤泰)	080321	(23)	331/429	368/369	
		080314	(24)	330/419	393/388	
		081001	(25)	331/430	288/291	
	广东博罗罗浮山金园保健品厂(佛龙)	20080303	(26)	343/429	665/665	
	夏桑菊颗粒(夏桑菊)	香港四洲药业集团公司(四洲)	20080401	(27)	342/428	665/665
			20080301	(28)	342/428	625/624
广州星群(药业) 股份有限公司(星群)		EA10705	(29)	323/407	628/632	
		FA10012	(30)	321/395	999/999	
		EA10877	(31)	323/395	830/829	
广州市花城制药厂(花城)		20070820	(32)	328/439	232/232	
		20080205	(33)	328/435	245/243	
广西亿康药业股份有限公司(亿康)		0803062	(34)	322/394	780/780	
	0809201	(35)	324/405	459/456		

(1),(2),(3)的广东凉茶颗粒,样品号(13),(14)的板蓝根颗粒,样品号(17),(18),(19)的廿四味颗粒,样品号(29),(30),(31)的夏桑菊颗粒的荧光光谱,结果发现,同品种同厂家不同批次中药凉茶颗粒

的二维荧光光谱及三维荧光等高线指纹图谱均大体上相近,其峰形相似,主峰位置基本相同,只是峰强存在一定差异,总体上差异细微。说明同品种同厂家不同批号凉茶颗粒在生产工艺、生产条件上具有



A. 二维荧光光谱;B. 三维荧光等高线指纹图谱
a. a'. 胡卓仁板蓝根 20080504; b. b'. 白云山板蓝根 H8K006;
c. c'. 广西亿康板蓝根 0803261; d. d'. 粤泰板蓝根 081125

图 2 不同厂家的板蓝根颗粒荧光光谱

同源性;峰强上存在的差异反映了不同时间生产的凉茶颗粒可能与原料来源、环境因素、设备因素等稍有波动所致。

2.3 凉茶颗粒的判别分析

2.3.1 不同品种 建立判别函数,提取各种凉茶颗粒荧光光谱的 λ_{Ex} , λ_{Em} , I_{Ex} , I_{Em} 为变量,采用 SPSS 17.0 运行判别分析,结果见表 2。其中 dis_1 为执行判别分析后系统对数据的分类;dis1_2,dis2_2,dis3_2,dis4_2 分别对应于各个数据被判定为第一类、第二类、第三类、第四类的概率,这些概率可评价判断的准确性。由表 2 结果可知,分类结果与实际类别结果完全一致,概率均为 100.0%,判断完全正确。加入 2 个盲样 X_1 和 X_2 ,按实验方法测得 X_1 的 $\lambda_{Ex}/\lambda_{Em} = 335/426\text{ nm}$, $I_{Ex}/I_{Em} = 617/614$; X_2 的 $\lambda_{Ex}/\lambda_{Em} = 322/393\text{ nm}$, $I_{Ex}/I_{Em} = 780/780$ 。加入上述数据中进行判别分析, X_1 , X_2 分别被归类为 2 和 4,即板蓝根和夏桑菊,实际上 X_1 为亿康的板蓝根, X_2 为

亿康的夏桑菊,分析结果与实际结果吻合,证明判别分析在凉茶颗粒的快速鉴别中是可行的。

表 2 不同品种凉茶颗粒判别分析输出					
样品号	dis_1	dis1_2	dis2_2	dis3_2	dis4_2
(1)	1	1.000	0.000	0.000	0.000
(2)	1	1.000	0.000	0.000	0.000
(3)	1	1.000	0.000	0.000	0.000
(13)	2	0.000	1.000	0.000	0.000
(14)	2	0.000	1.000	0.000	0.000
(17)	3	0.000	0.000	1.000	0.000
(18)	3	0.000	0.000	1.000	0.000
(19)	3	0.000	0.000	1.000	0.000
(29)	4	0.000	0.000	0.000	1.000
(30)	4	0.000	0.000	0.000	1.000
(31)	4	0.000	0.000	0.000	1.000
X_1	2	0.000	1.000	0.000	0.000
X_2	4	0.000	0.000	0.000	1.000

2.3.2 同品种不同厂家 表 3 所示为提取不同厂家生产的板蓝根的荧光光谱特征值 λ_{Ex} , λ_{Em} , I_{Ex} , I_{Em} 作为变量,采用 SPSS 17.0 进行判别分析所得的判别分析结果。对照表 1 所列的样品来源可知,系统对样品的分类与样品实际的分类完全一致,判断无误。采用相同的方法,提取其荧光光谱特征值 λ_{Ex} , λ_{Em} , I_{Ex} , I_{Em} 作为变量,采用 SPSS 17.0 对不同厂家生产的广东凉茶、廿四味、以及夏桑菊颗粒分别进行判别分析,结果同样显示系统对样品的分类与样品的实际分类也完全一致。由此可见,使用判别分析对同品种不同厂家凉茶颗粒进行快速准确判别也是可行的。

表 3 不同厂家板蓝根颗粒判别分析输出					
样品号	dis_1	dis1_2	dis2_2	dis3_2	dis4_2
(9)	1	1.000	0.000	0.000	0.000
(10)	1	1.000	0.000	0.000	0.000
(11)	2	0.000	0.997	0.003	0.000
(12)	2	0.000	0.689	0.311	0.000
(13)	3	0.000	0.008	0.965	0.027
(14)	3	0.000	0.136	0.864	0.000
(15)	4	0.000	0.000	0.001	0.999
(16)	4	0.000	0.000	0.004	0.996

3 结论

采用荧光光谱法对 4 种中药凉茶颗粒进行测定与分析,以其 λ_{Ex} , λ_{Em} , I_{Ex} , I_{Em} 为变量,利用 SPSS

17.0 软件进行判别分析,实现了不同品种及同品种不同厂家中药凉茶颗粒的快速分类和鉴别。测定中样品用量少,无需复杂的样品预处理,操作简便快速,方法灵敏度高,区分力强,人为操作干扰少,测定结果客观可靠,易于实现测定标准的统一。因此,将荧光光谱法与计算机模式识别技术结合起来,用于中药凉茶颗粒生产、销售过程中的质量监控和真伪鉴别等方面,具有重要的实际应用价值和应用前景。

[参考文献]

- [1] 李倩,罗祖良,杨小丽,等. 中药质量控制方法研究述评[J]. 中医学报, 2012, 27(4):448.
- [2] 马艳芹,张蓉蓉,房吉祥,等. 现代分析技术在中药质量控制中的应用进展[J]. 首都医药, 2013, (8):14.
- [3] Wang L B, Wang X B, Kong L Y. Automatic authentication and distinction of *Epimedium koreanum* and *Epimedium wushanense* with HPLC fingerprint analysis assisted by pattern recognition techniques[J]. Biochem Syst Ecol, 2012, 40(1):138.
- [4] Tian R T, Xie P S, Liu H P. Evaluation of traditional Chinese herbal medicine: Chaihu (Bupleuri Radix) by both high-performance liquid chromatographic and high-performance thin-layer chromatographic fingerprint and chemometric analysis[J]. J Chromatogr A, 2009, 1216(11):2150.
- [5] Mao J J, Xu J W. Discrimination of herbal medicines by molecular spectroscopy and chemical pattern recognition [J]. Spectrochim Acta, Part A, 2006, 65(2):497.
- [6] Liu Y, Zang G J, Sun S Q, et al. Study on similar traditional Chinese medicines Cornu Cervi Pantotrichum, Cornu Cervi and Cornu Cervi Degelatinatum by FT-IR and 2D-IR correlation spectroscopy [J]. J Pharm Biomed Anal, 2010, 52(4):631.
- [7] 魏航,林励,张元,等. 灰色系统理论在中药色谱指纹图谱模式识别中的应用研究[J]. 色谱, 2013, 31(2):127.
- [8] 王鹏,周洪雷,薛付忠,等. 60种植物类中药提取物的红外光谱分析及其与寒热药性相关性的模式识别

- 评价研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(1):58.
- [9] 彭翠红,王少玲,徐永群,等. 荧光光谱法快速鉴别花生油、芝麻油和调和油[J]. 光谱实验室, 2012, 29(2):750.
- [10] 曹佳佳,徐永群,陈小康,等. 三类饮料三维荧光等高线特征谱规律研究[J]. 分析测试学报, 2010, 26(4):415.
- [11] 徐永群,陈小康,陈勇,等. 红外光谱相似谱及其在中药鉴别中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(8):2131.
- [12] 谢建军,陈小帆,陈文锐,等. 气相色谱指纹图谱法进行红葡萄酒产地溯源表征[J]. 食品科学, 2013, 34(18):253.
- [13] 陈蓉,沈蓓,吴启南. 基于主成分分析和聚类判别模式对不同产地芡实 HPLC 指纹图谱研究[J]. 中成药, 2012, 34(5):781.
- [14] 李文龙,薛东升,刘绍勇,等. 近红外光谱法用于痰热清注射液总混中间体的快速判别[J]. 中成药, 2010, 32(12):2137.
- [15] 王鹏,周洪雷,薛付忠,等. 基于高效毛细管电泳指纹数据的 60 种植物类中药寒热药性模式识别评价研究[J]. 中药材, 2013, 36(9):1419.
- [16] DENG Jiewei, YANG Yunyun. Chemical fingerprint analysis for quality assessment and control of Bansha herbal tea using paper spray mass spectrometry [J]. Anal Chim Acta, 2013, 785:82.
- [17] 杨运云,邓洁薇,吴庆晖,等. 邓老凉茶颗粒的超高效液相色谱质谱联用指纹图谱研究[J]. 分析测试学报, 2012, 31(12):1493.
- [18] 梁慧,邓洁薇,杨运云,等. 高效液相色谱-质谱法对痄痧凉茶的化学成分鉴定及指纹图谱研究[J]. 分析测试学报, 2014, 33(2):144.
- [19] 徐永群,彭翠红,徐坦,等. 三维荧光等高线特征谱及其应用研究[J]. 分析测试学报, 2008, 27(11):1151.
- [20] 魏学敏,吴倩,刘强,等. 化学计量学-光谱法在药物分析中的应用进展[J]. 药物分析杂志, 2013, 33(8):1447.

[责任编辑 顾雪竹]