

## 基于主根横断面近红外光谱的西洋参和人参鉴别研究

王灵灵<sup>1</sup>, 黄亚伟<sup>2</sup>, 戚淑叶<sup>1</sup>, Jacqueline J SHAN<sup>3</sup>, Lei LING<sup>3</sup>, 韩东海<sup>1\*</sup>

1. 中国农业大学食品科学与营养工程学院, 北京 100083

2. 河南工业大学粮油食品学院, 河南 郑州 450052

3. Afexa Life Sciences Inc. Edmonton, T6N1G1, Canada

**摘要** 为了快速准确进行西洋参和人参的品种鉴别, 从主根横断面入手, 采集其横断面的近红外光谱, 分别从物理结构因素和化学因素方面对光谱进行了分析, 选定特定波段进行物理因素主导建模、化学因素主导建模、理化因素综合建模, 并对三种建模结果进行比较分析, 发现三种模型判别率都在96%以上, 都能很好的满足批量原材料快速检测的需求。物理因素模型运算简单, 但判别率相对低。化学因素判别率较高, 但运算量大。理化因素综合模型判别率最高为100%, 无需预处理, 运算量小, 效果最理想, 该结果说明近红外定性判别中物理结构因素有时也发挥重要作用。横断面鉴别法准确、便捷, 可实际应用于企业原料药材的质量控制, 实现对原料药材的快速筛查。

**关键词** 近红外光谱; 主根横断面; 西洋参和人参; 品种鉴别

中图分类号: TS252.7 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2012)04-0925-05

### 引言

西洋参(*Panax quinquefolium* L.)与人参(*P. ginseng* C. A. Mey.)同为五加科人参属药用植物的根, 二者均为名贵中药, 成分等方面十分相似, 非常容易混淆。其功能主治、临床应用等互不相同, 因此药材性状、组织结构及化学急需各种鉴别技术<sup>[1]</sup>。目前品种鉴别方法主要有感官鉴别、显微鉴别、物理鉴别(排水法、热重分析法、微量升华法)、化学鉴别(薄层、光谱、色谱等)等<sup>[2-4]</sup>。传统的感官鉴别一直是西洋参和人参品种鉴别的主要手段<sup>[5,6]</sup>。

近红外光谱分析技术, 因其分析速度快、效率高、成本低、无污染、样品不需要预处理、操作方便、重现性好、适合定性分析和无损检测, 在分析化学领域被誉为分析“巨人”<sup>[7]</sup>。但目前近红外应用于西洋参和人参品种鉴别的研究较少, 用光谱进行品种鉴别至今还没有报道。西洋参和人参存在着化学成分和物理组织结构两大部分差异, 这些差异在横断面上反应最为明显。采集横断面近红外操作方便、重现性好、适合定性分析和无损检测。本研究采集西洋参和人参的主根横断面近红外漫反射光谱并建立模型, 对二者进行品种鉴别, 探讨一种鉴别西洋参和人参品种的新方法, 并依据

物理结构和化学因素对新方法进行分析。

### 1 实验部分

#### 1.1 材料

生晒后的西洋参和人参主根样品各30个, 直径相近, 约为8 mm, 由加拿大 Afexa Life Sciences Inc. 公司提供并经专家鉴定。

Table 1 Statistics of panax ginseng and American ginseng samples

	建模集	预测集	合计
西洋参	23	7	30
人参	21	9	30

样品近似按3:1随机分为建模集和预测集, 44个用于建模(21个人参, 23个西洋参), 16个用于模型预测(9个人参, 7个西洋参)。

#### 1.2 仪器与光谱采集

使用 ANTARIS (Thermo Nicolet, USA) 傅里叶变换近红外光谱仪, 以仪器内置背景为参比, 仪器配备 InGaAs 检测器

收稿日期: 2011-08-25, 修订日期: 2011-12-18

基金项目: 中加合作研究项目(200904810610008)资助

作者简介: 王灵灵, 1987年生, 中国农业大学食品科学与营养工程学院硕士研究生 e-mail: wanglingling0415@126.com

\*通讯联系人 e-mail: handh@cau.edu.cn

及 Result 光谱采集软件, 试验时环境温度控制在 25 °C 左右。

所有样品均在芦头下端约 3 mm 处进行切割, 将横断面直接置于积分球附件光孔上, 光谱采集方式为积分球漫反射, 扫描范围为 10 000~4 000  $\text{cm}^{-1}$  (1 000~2 500 nm) 扫描次数 32 次, 分辨率 8  $\text{cm}^{-1}$ , 2×增益。为减小实验误差, 每个样品采集 3 次取平均。所采集横断面原始光谱如图 1 所示。

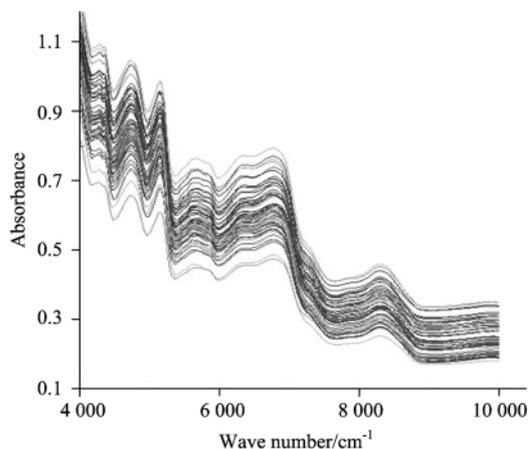


Fig 1 Raw NIR spectra of the samples

## 2 谱图分析

近红外光谱不但能反映材料的化学信息, 还负载了被测物的结构和组成等方面的物理信息<sup>[8]</sup>。如温度、致密度、密度、硬度等。化学因素则主要是化合物分子的种类及含量等。以下从两个方面对近红外光谱进行分析。

### 2.1 物理结构差异引起的光谱上下漂移

从原始光谱图看出, 西洋参和人参主根横断面近红外光谱波形相似, 但吸光度大小差异明显。比较其平均光谱(图 2), 在 8 800~7 500  $\text{cm}^{-1}$  波段两光谱呈现严格的平行趋势, 相关系数达 0.999; 但西洋参吸光度明显高于人参, 进行导数平滑预处理, 消除上下漂移(图 3), 发现两条谱线几乎重合, 其一阶导的差谱仅在 5 300~4 000  $\text{cm}^{-1}$  范围内有较大波动, 其余波段起伏很小, 特别是在 8 800~7 500  $\text{cm}^{-1}$  范围内, 近似为一条直线。

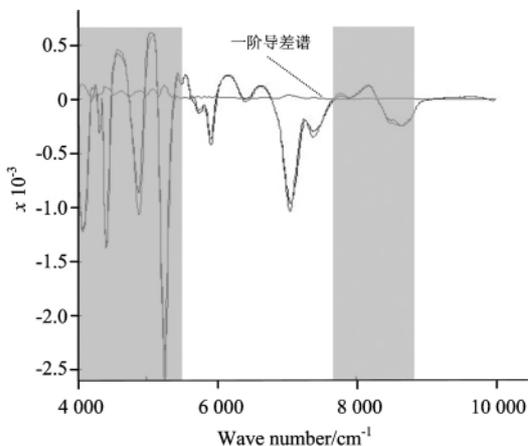


Fig 2 Spectra after average treatment

造成西洋参光谱整体上下漂移的主要原因是材料内部物理结构的差异。材料内部物理结构不同, 导致入射光光路不同, 光发生散射、反射的能量分配会有差异。对于相同的入射光, 检测器最终检测到的光信号强度存在差异, 最终表现为全波段吸光度平行增加或减少<sup>[7]</sup>。

图 4 为西洋参和人参横断面结构示意图。比较西洋参和

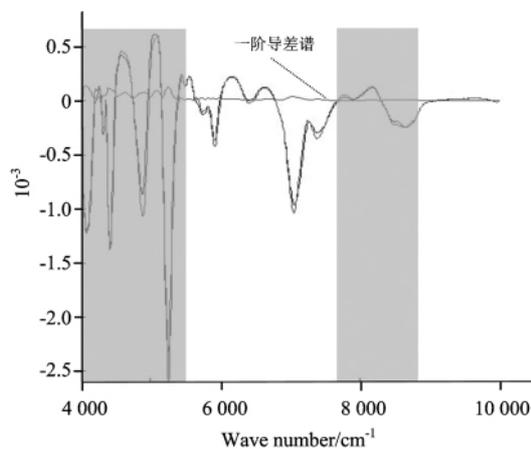


Fig 3 Average spectra after FD and SG pretreatment

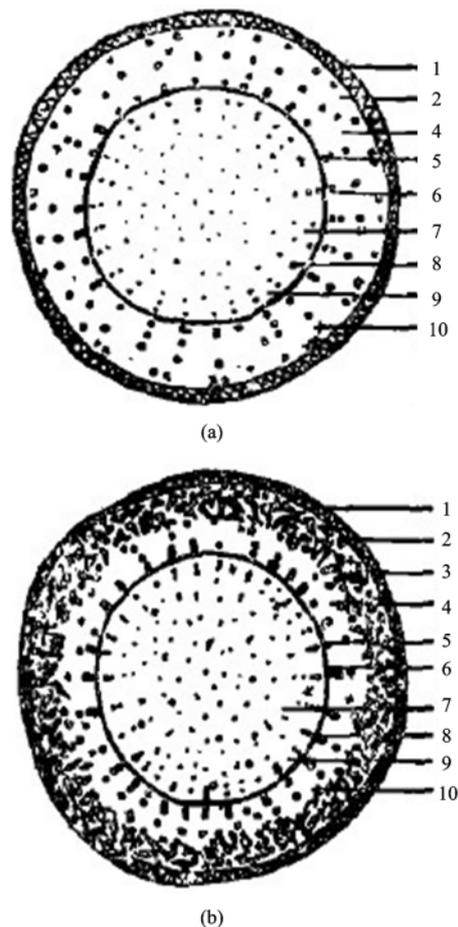


Fig 4 Cross-section diagram of American ginseng (a) and panax ginseng (b)

1: 木栓层; 2: 栓内层; 3: 裂隙; 4: 韧皮部; 5: 树脂道;  
6: 形成层; 7: 木质部; 8: 导管; 9: 木射线; 10: 草酸钙簇晶

人参横断面显微结构特征,发现西洋参初生韧皮部较少裂隙,近形成层处树脂道数目较少<sup>[3]</sup>;利用排沙法分别测定30个西洋参和人参样品的密度,各取平均,得西洋参密度 $1.04\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ,人参密度 $0.98\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。即实验所用的西洋参样品横断面组织排列相对紧密,致密度和密度均大于人参,导致光谱整体向上漂移。对西洋参和人参品种鉴别来说,内部物理结构是一个重要的分类特征。这是依据断面能有效进行人参、西洋参品种鉴别的一个重要依据。

### 2.2 化学因素引起的光谱波形差异

化学因素对物质吸光度的影响实质是样品分子中的化学键选择性的吸收辐射光中某些频率波段的光,造成光谱波形差异<sup>[9]</sup>。观察图2和图3,在 $5\,300\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 范围内两平均光谱波形差异较大,进行一阶导、MSC和SG等预处理后差异仍未消除,由此可知,此波段光谱主要由化学因素主导控制,是 $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ 等化学基团的典型吸收带。

作为天然产物,人参、西洋参成分非常复杂,其主要药效成分为人参皂甙,目前对于西洋参和人参中的其他化学成分尚未完全研究清楚<sup>[10]</sup>。以下简单从皂甙含量入手进行说明。

皂甙由甙元和糖组成,为原人参二醇和原人参三醇,富含大量的 $\text{C}-\text{C}$ ,  $\text{C}-\text{H}$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{OH}$ 等基团或化学键。

利用HPLC法测定西洋参和人参部分样品中主要活性物质人参皂甙的含量,结果如表2。

Table 2 Content of ginsenosides in American ginseng and Panax ginseng

编号	$R_{g1}$	$R_c$	$R_{b1}$	$R_c$	$R_d$	$R_f$	总量
西洋参 1	0.12	1.17	2.89	0.38	0.46	0	5.02
西洋参 2	0.21	1.06	2.87	0.36	0.46	0	4.96
西洋参 3	0.15	1.25	2.95	0.35	0.53	0	5.23
西洋参 4	0.15	1.25	2.96	0.35	0.53	0	5.24
西洋参 5	0.12	0.98	2.72	0.35	0.38	0	4.56
人参 1	0.35	0.33	0.21	0.11	0.01	0.091	1.01
人参 2	0.34	0.32	0.20	0.12	0.07	0.075	1.05
人参 3	0.39	0.29	0.21	0.11	0.06	0.083	1.06
人参 4	0.36	0.35	0.16	0.09	0.06	0.076	1.02
人参 5	0.30	0.28	0.14	0.09	0.02	0.068	0.82

从表中看出,平均总皂甙含量西洋参为4.85,人参为1.44,相差2倍以上,人参含有皂甙 $R_f$ ,西洋参中没有,各类皂甙单含量相差也较大。皂甙中含大量的 $\text{C}-\text{H}$ ,  $\text{N}-\text{H}$ 和 $\text{O}-\text{H}$ 等含氢基团,其倍频与合频吸收主要集中在 $5\,300\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 波段,这与之前的谱图分析结论相符。近红外光谱技术对此种含氢基团振动光谱的倍频及合频吸收分析具有很高的准确度。

## 3 模型建立

### 3.1 物理结构因素主导建模(A)

采用主根横断面原始光谱,选择 $8\,800\sim 7\,500\text{ cm}^{-1}$ 波段进行建模。基于上述光谱分析,此波段物理结构因素是主导

因素。建模方法为主成分判别分析法(Principal Component Analysis Discriminant Analysis PCA-DA),用TQ Analyst V 7.2(Thermo Nicolet, USA)软件进行处理和分析。模型采用最佳建模条件,主成分数为5,累积贡献率达98.9%,结果校正集和验证集样品均有1个误判,样品总判别率为96.7%。建模散点图如图5。

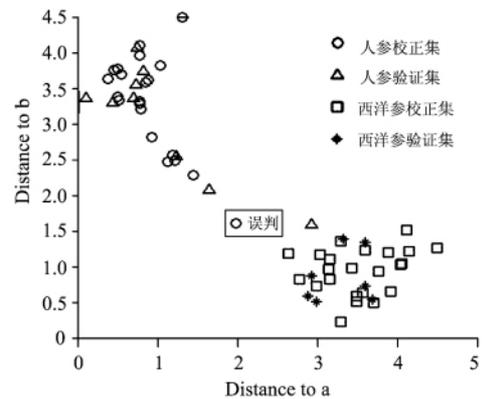


Fig 5 Modeling result according to physical structure factors

### 3.2 化学因素主导建模(B)

原始光谱先后经MSC多元散射校正、一阶导、SG平滑预处理,消除物理因素带来的光谱上下漂移。采用波段 $5\,300\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 进行建模。建模方法与数据处理软件同上。模型采用最佳建模条件,主成分数为6,累积贡献率达96.7%,结果显示验证集所有样品均被正确识别,判别率100%;校正集有1个误判,判别率为96.7%。模型总判别率为98.3%。建模散点图如图6。

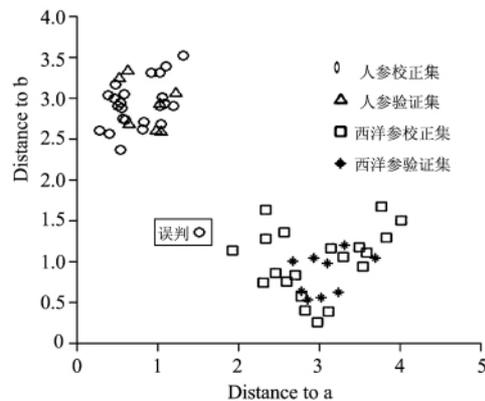


Fig 6 Modeling result according to chemical factors

### 3.3 理化因素综合建模(C)

选用 $5\,300\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 联合 $8\,800\sim 7\,500\text{ cm}^{-1}$ 波段原始光谱,不经任何预处理直接建模,综合考虑物理结构因素引起的光谱上下漂移和化学成分因素引起的光谱波形变化。建模方法与数据处理软件同上。采用最佳建模条件,主成分数为5,累积贡献率达99.9%。结果显示,校正集和验证集样品判别率均为100%。显示西洋参和人参的分布存在明显的聚类特性。建模散点图如图7。

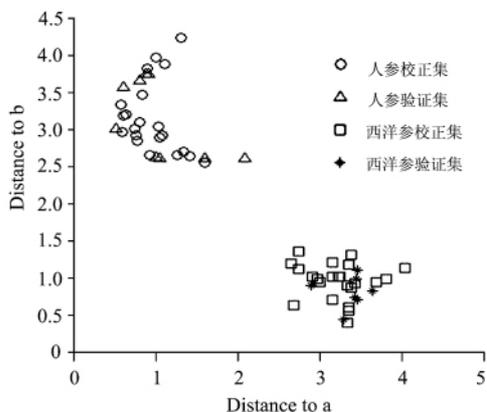


Fig 7 Integrate modeling result

#### 4 结果与讨论

分析表 4, 三种模型判别准确率均比较高, 在 96% 以上, 都能很好的满足批量原材料快速检测的需求, 模型均可实际应用于生产实践。

在参与建模波长点相同的前提下, 比较模型 A 和模型 B, 物理因素主导的模型建模主成分数少, 预处理简单, 但判别率相对较低; 化学因素模型判别率高, 但主成分多, 预处理复杂, 运算量大。理化因素综合模型判别率为 100%, 说明

Table 4 Contrast of three modeling

名称	预处理	建模波段 /cm <sup>-1</sup>	主成分	累积贡献率/%	判别率 /%
A	无	8 800~7 500	3	98.9	96.7
B	MSC+FD+SG	5 300~4 000	6	96.7	98.7
C	无	8 800~7 500 5 300~4 000	4	99.9	100

物理因素在近红外建模中也有重要作用。此外, 理化因素综合模型光谱处理过程中主成分少, 无需预处理, 是建模最优选择, 效果理想。

#### 5 结 论

采集西洋参和人参的主根横断面近红外光谱, 建立判别模型进行品种鉴别, 并依据物理和化学因素对谱图进行了分析。同时从模型分析入手, 建立了三种不同模型: 物理因素主导模型、化学因素主导模型和综合因素模型。对三种模型结果进行比较发现, 三种模型判别率都很高, 均能满足实际生产需要。其中综合模型运算量小, 判别率最高, 效果最理想。本法从主根横断面入手, 利用近红外光谱技术建立了一种西洋参和人参品种鉴别的新方法, 该方法准确、便捷, 无需对样品进行特殊预处理, 可实际应用于企业原料药材的快速筛查, 为近红外光谱鉴别中药材开辟了一种新思路。

#### References

- [1] ZHANG Yan(张艳). Journal of Traditional Chinese Medicine(光明中医), 2010, 25(6): 1088.
- [2] ZHANG Shang-peng(张尚鹏). Traditional and Herbal Drugs(中草药), 2001, 2(9): 845.
- [3] LIU Hai-qing, LIU Ya-rong, WANG Zhi-bang(刘海青, 刘亚蓉, 王治邦). Journal of Chinese Medicinal Materials(中药材), 1995, 18(1): 17.
- [4] MO Ning-ye(莫宁烨). Guangxi Medicine Journal(广西医学), 1999, 21(1): 90.
- [5] YANG Fang-dong, JIANG Zhen-ju(杨芳栋, 蒋珍菊). Life Science Instruments(生命科学仪器), 2009, 7(5): 61.
- [6] ZHAO Jing-hui, LIU Xu, LI Fang-yuan(赵景辉, 刘旭, 李方元). Special Wild Economic Animal and Plant Research(特产研究), 2006, 28: 48.
- [7] LU Wan-zhen(陆婉珍), (Second Edition) Modern Near Infrared Spectroscopy Analysis Technology(现代近红外光谱分析技术). Beijing: China Petrochemical Press(北京: 中国石化出版社), 2007. 411.
- [8] YAN Yan-lu, ZHAO Long-lian, HAN Dong-hai(严衍禄, 赵龙莲, 韩东海). Near Infrared Spectroscopy Analysis Technology and Applications(近红外光谱分析基础与应用). Beijing: China Light Industry Press(北京: 中国轻工业出版社), 2005. 13.
- [9] LI Min-zan(李民赞). Spectral Analysis Technology and Application(光谱分析技术及其应用). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2006. 71.
- [10] GUAN Li-ming, HU Geng-sheng(管力明, 胡更生). Journal of Central South University(中南大学学报), 2009, 40(6): 1655.

## Research on Identification of American Ginseng and Panax Ginseng by Near Infrared Spectra of Samples' Cross Section

WANG Ling-ling<sup>1</sup>, HUANG Ya-wei<sup>2</sup>, QI Shu-ye<sup>1</sup>, Jacqueline J SHAN<sup>3</sup>, Lei LING<sup>3</sup>, HAN Dong-hai<sup>1\*</sup>

1. College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China

2. College of Oils and Foodstuffs, Henan University of Technology, Henan 450052, China

3. Afexa Life Sciences Inc. Edmonton, T6N1G1, Canada

**Abstract** In order to identify American ginseng and panax ginseng samples accurately and rapidly, the authors acquired the NIR spectra of the samples' cross-sections. Then the spectra were respectively analyzed according to the samples' physical structure factors and chemical factors. The authors selected appropriate bands and built a physical factor leading model, a chemical factors leading model as well as a comprehensive factor model. The authors found that all the three models' discriminant rates were above 96 percents, which can meet the needs of the rapid detection of raw Chinese medicinal crop materials. While the physical factors model had a simple operation, the discriminant rate was relatively low. The chemical factors model' discriminant rate was higher, but the computation is much more complex. Among the three models, the mixed factor model had the best result with the highest discrimination rate (100 percents) and a smaller number of principal components (4). The effect was the most ideal. It proved that physical factors play an important part in NIR modeling. The cross section method is accurate and convenient which can be used in the quality control in enterprise, realizing the rapid screening of the medicine raw materials.

**Keywords** Near infrared spectrum; Root's cross-section; American ginseng and panax ginseng; Variety identification

(Received Aug. 25, 2011; accepted Dec. 18, 2011)

\* Corresponding author