

基于便携式近红外光谱技术快速检测川贝母掺伪问题

范林宏¹, 何林¹, 谭超群², 田瑶¹, 张春玲¹, 吴纯洁^{1*}, 黄永亮^{3*}

(1. 成都中医药大学药学院, 成都 611137;

2. 四川大学计算机学院, 视觉合成图形图像技术国家级重点实验室, 成都 610065;

3. 成都中医药大学附属医院, 成都 610072)

[摘要] 目的: 利用便携式近红外光谱技术对川贝母及其掺伪品进行快速鉴别及掺伪量快速检测, 以建立系统的川贝母掺伪质量评价体系。方法: 采集川贝母样品72批并制作不同类别掺伪品(浙贝母、平贝母、伊贝母、湖北贝母、光慈菇、面粉)570批; 利用便携式近红外光谱仪采集样品近红外光谱数据; 利用线性判别分析(LDA)及偏最小二乘法(PLS)分别建立川贝母-掺伪品、不同类别掺伪品定性校正模型及不同类别掺伪品掺伪量定量校正模型。结果: 川贝母及其掺伪品的定性分析模型对川贝母及其掺伪品的识别率分别为99.49%(校正集), 100.00%(验证集); 在不同类别的掺伪品模型中, 校正集和验证集的识别率分别为70.47%和73.68%; 6个掺伪量比例的定量模型的验证集相关系数分别为0.840 2(川贝母掺伪浙贝母), 0.960 2(川贝母掺伪平贝母), 0.765 7(川贝母掺伪伊贝母), 0.902 5(川贝母掺伪湖北贝母), 0.957 4(川贝母掺伪光慈菇), 0.976 1(川贝母掺伪面粉), 预测均方根误差(RMSEP)分别为10.948 5, 5.463 9, 13.256 4, 8.549 2, 5.655 3, 4.235 6; 2个定性模型及6个定量模型的预测性能良好。结论: 采用便携式近红外光谱技术可实时对川贝母及其掺伪品的快速鉴别和掺伪量快速测定, 该方法快速准确, 可满足川贝母现场无损真伪鉴别需求。

[关键词] 便携式近红外光谱仪; 川贝母; 真伪; 定性分析; 定量分析; 线性判别分析; 偏最小二乘法

[中图分类号] R28; R931; TQ018; O657.33 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2022)03-0131-08

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.20211757

[网络出版地址] <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20210601.1423.004.html>

[网络出版日期] 2021-06-02 11:02

Rapid Detection of Adulteration of *Fritillariae Cirrhosae Bulbus* Based on Portable Near Infrared Spectroscopy

FAN Lin-hong¹, HE Lin¹, TAN Chao-qun², TIAN Yao¹, ZHANG Chun-ling¹,
WU Chun-jie^{1*}, HUANG Yong-liang^{3*}

(1. College of Pharmacy, Chengdu University of Traditional Chinese Medicine (TCM),
Chengdu 611137, China; 2. National Key Laboratory of Fundamental Science on Synthetic Vision,
College of Computer Science, Sichuan University, Chengdu 610065, China;
3. Affiliated Hospital of Chengdu University of TCM, Chengdu 610072, China)

[Abstract] **Objective:** In order to establish a systematic quality evaluation system for *Fritillariae Cirrhosae Bulbus* adulteration, portable near-infrared (NIR) spectroscopy was used to identify *Fritillariae Cirrhosae Bulbus* and its adulterants and detect their adulteration quantity. **Method:** A total of 72 batches of *Fritillariae Cirrhosae Bulbus* samples were collected and 570 batches of adulterated products (dry bulbs of *Fritillaria thunbergii*, *F. ussuriensis*, *F. pallidiflora* and *F. hupehensis*, Bulbus Tulipae, flour) were prepared,

[收稿日期] 20210405(013)

[基金项目] 四川省重大科技专项(2018TZDZX0007)

[第一作者] 范林宏, 在读硕士, 从事中药炮制与制剂研究, E-mail: fanlinhong1996@163.com

[通信作者] * 吴纯洁, 博士, 研究员, 从事中药炮制与制剂研究, Tel: 028-61801001, E-mail: wucjcdtcm@163.com;

* 黄永亮, 博士, 主管药师, 从事中药炮制与制剂研究, E-mail: ld10000@126.com

NIR spectral data of samples were collected by the portable NIR spectrometer. Linear discriminant analysis (LDA) was used to establish the qualitative correction models of Fritillariae Cirrhosae Bulbus-adulterants and adulterants of different categories, partial least squares (PLS) was used to establish the quantitative correction models of adulteration quantity of different kinds of adulterants. **Result:** The recognition rates of qualitative analysis model of Fritillariae Cirrhosae Bulbus and its adulterants were 99.49% (calibration set) and 100.00% (validation set), respectively. In different adulterant models, the recognition rates of calibration set and validation set were 70.47% and 73.68%, respectively. Moreover, the correlation coefficients of validation set (R^2_p) of the six quantitative models of adulteration ratio were 0.840 2 (Fritillariae Cirrhosae Bulbus adulterated with *F. thunbergii* dry bulbs), 0.960 2 (Fritillariae Cirrhosae Bulbus adulterated with *F. ussuriensis* dry bulbs), 0.765 7 (Fritillariae Cirrhosae Bulbus adulterated with *F. pallidiflora* dry bulbs), 0.902 5 (Fritillariae Cirrhosae Bulbus adulterated with *F. hupehensis* dry bulbs), 0.957 4 (Fritillariae Cirrhosae Bulbus adulterated with Bulbus Tulipae), 0.976 1 (Fritillariae Cirrhosae Bulbus adulterated with flour), the root mean square error of prediction (RMSEP) were 10.948 5, 5.463 9, 13.256 4, 8.549 2, 5.655 3, 4.235 6, respectively. The two qualitative models and six quantitative models showed good prediction performance. **Conclusion:** The portable NIR spectroscopy can be used to identify Fritillariae Cirrhosae Bulbus and its adulterants in real time, the method is rapid and accurate, which can meet the requirements of nondestructive identification of Fritillariae Cirrhosae Bulbus on site.

[**Keywords**] portable near infrared spectrometer; Fritillariae Cirrhosae Bulbus; authenticity; qualitative analysis; quantitative analysis; linear discriminant analysis; partial least squares

川贝母是临床上治疗肺热咳嗽的常用药^[1-2],其基原复杂,在2020年版《中华人民共和国药典》(以下简称《中国药典》)中,川贝母就有6种不同来源,根据药材商品规格又可分为松贝、青贝、炉贝等。由于川贝母资源稀缺,导致其价格较为昂贵;此外,药材市场中还充斥着多种非川贝母类贝母药材,包括浙贝母、平贝母、伊贝母、湖北贝母等,由于价格差异较大、商品名类似、外观差异较小等多种原因,导致比较容易出现不同贝母误用、混用的情况。因此,川贝母的质量监控是确保其临床正确用药的关键。传统方法多以外观性状为依据完成对川贝母质量的综合评价,但市场上存在以川贝母粉末售卖的情况,给以药材外观为依据的传统鉴别方法增添了难度。近年来有众多学者分别利用薄层色谱法^[3]、聚合酶链式反应-限制性内切酶多态法^[4]、多重连接探针扩增^[5]、实时荧光定量聚合酶链式反应^[6]、电子鼻^[7]等技术对川贝母掺伪鉴别进行了深入探讨。以上方法准确度虽高,但均存在预处理复杂、非无损分析、成本高、检测速度慢等弊端,并不能满足大批量样本现场检测的分析需求。

目前,利用近红外光谱技术对川贝母掺伪鉴别的研究较少,仅有胡钢亮等^[8]利用台式近红外漫反射光谱技术对川贝母粉末中浙贝母掺伪比例进行了分析,通过41个不同比例的掺伪川贝母样本建立

的校正模型对6个验证集样本中浙贝母掺伪比例进行预测,模型相关系数达到了0.999 7,但存在样本量较少、缺乏代表性、未对其余常见川贝母掺伪品种进行分析等缺陷。相比台式近红外光谱仪,便携式近红外光谱仪所具备的便携性与可靠性,使得其在现场快检中的应用更加方便快捷。本实验拟采用便携式近红外光谱技术,在642批川贝母及六类掺伪川贝母样本的基础上,结合线性判别分析(LDA)及偏最小二乘法(PLS)建立川贝母及其掺伪品间的定性、定量分析模型,实现全面、综合的现场快速评价,为川贝母的质量控制提供新的参考。

1 材料

FA224型精密电子天平(上海一科仪器有限公司),SF-130C型高速中药粉碎机(湖南中诚制药机械厂)。PV500R-I型便携式近红外光谱仪(四川长虹电器股份有限公司)质量约400 g,长、宽、高分别为110 mm×70 mm×70 mm,采用微机电技术的光谱传感器并集成可调法珀腔干涉分光器件,以4盏小功率的卤钨灯作为光源,结合外部参考进行光谱校准,通过探针测量反射系数采集样品近红外光谱数据;光谱仪主机可以通过蓝牙功能无线连接移动智能手机,利用手机软件App控制光谱仪完成光谱数据采集工作。采集的光谱数据将通过手机上传至云端光谱数据库,进行数据存储和管理。此外,

可在电脑端完成样品近红外光谱模型的建立和定性、定量分析。该近红外光谱仪的工作原理见图1。

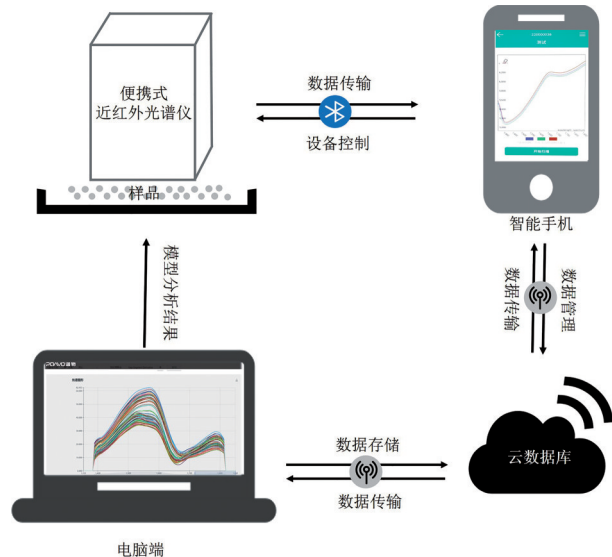


图1 PV500R-I型便携式近红外光谱仪的工作原理
Fig. 1 Working principle of PV500R-I portable near infrared spectrometer

川贝母、浙贝母、平贝母、伊贝母、湖北贝母、光慈菇等药材于2020年8—9月采购于成都荷花池中药材市场,均经成都中医药大学吴纯洁研究员鉴定,川贝母为百合科植物暗紫贝母 *Fritillaria unibracteata*, 川贝母 *F. cirrhosa*, 甘肃贝母 *F. przewalskii*, 梭砂贝母 *F. delavayi*, 太白贝母 *F. taipaiensis* 的干燥鳞茎;浙贝母为百合科植物浙贝母 *F. thunbergii* 的干燥鳞茎,平贝母为百合科植物平贝母 *F. ussuriensis* 的干燥鳞茎,伊贝母为百合科植物伊犁贝母 *F. pallidiflora* 的干燥鳞茎,湖北贝母为百合科植物湖北贝母 *F. hupehensis* 的干燥鳞茎,光慈菇为百合科植物老鸦瓣 *Amana edulis* 的干燥鳞茎。其中包含川贝母样本72批,其余样品各10批共50批;将所有样品粉碎后过三号筛,装入密封袋中,放置于干燥器中保存;面粉则购自超市。将以上5种非川贝母类样品及市售普通面粉共6种粉末,按5%的质量分数成梯度分别随机添加至川贝母粉末中进行充分混合,各掺伪质量分数制作5个平行样本,得到6种不同掺伪物且掺伪质量分数处于5%~95%(5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 35%, 40%, 45%, 50%, 55%, 60%, 65%, 70%, 75%, 80%, 85%, 90%, 95%)的川贝母掺伪样品各95份,共计570份样本,分别装袋编号后放置于干燥器中保存。川贝母及其伪品来源和数量信息见表1。

表1 川贝母及其伪品的样品信息

Table 1 Sample information of *Fritillariae Cirrhosae Bulbus* and its adulterants

样品	产地/来源	数量/批
暗紫贝母	四川阿坝、四川甘孜	25
川贝母	四川阿坝、四川甘孜	16
甘肃贝母	四川阿坝、四川甘孜	11
梭砂贝母	四川阿坝、四川甘孜	13
太白贝母	四川阿坝	7
浙贝母	成都市荷花池中药材市场	10
伊贝母	成都市荷花池中药材市场	10
平贝母	成都市荷花池中药材市场	10
湖北贝母	成都市荷花池中药材市场	10
光慈菇	成都市荷花池中药材市场	10
面粉	河北金沙河面业集团有限责任公司	10

2 方法与结果

2.1 近红外光谱的采集 将川贝母粉末及其掺伪品平铺在不透光的容器中,将仪器直接放置于样本表面,在1353~1850 nm采集样本光谱数据,其光谱扫描数36次,分辨率6 nm⁻¹,各样本重复测定6次,取其平均光谱用于后续分析。图2为72批川贝母及570批不同类别掺伪川贝母样本的原始近红外光谱。从谱形中可以看出,川贝母与掺伪川贝母样本之间的近红外光谱图没有太大差异,拥有相似的波峰及波谷,掺伪后的川贝母样品根据掺入物质的不同导致光谱吸收强度略有差异。

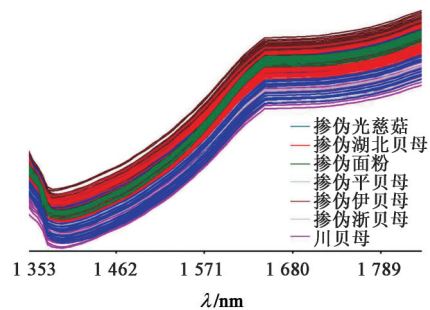


图2 川贝母不同类别掺伪样品的近红外原始光谱
Fig. 2 Near-infrared original spectra of different adulterated samples of *Fritillariae Cirrhosae Bulbus*

2.2 川贝母-掺伪品定性分析模型 采用有监督的模式识别方法LDA建立川贝母及其掺伪品的近红外定性校正模型,建模过程在Unscrambler X 10.4软件上进行,以判别准确率为指标评估模型预测性能,评估不同光谱预处理方法对模型性能的影响,建立最优性能模型。

2.2.1 样本集划分 在保证5种不同来源的川贝母

样本在校正集与验证集中样本数为3:1比例的前提下,采用随机选取样本法对72批川贝母进行样本集划分,其中校正集样本54份,验证集样本18份;其余570批掺伪川贝母样本按照同一掺伪质量分数中5份样本分为校正集3份、验证集2份进行划分;累计获得校正集样本396份,验证集样本246份。

2.2.2 不同光谱预处理方法 在近红外光谱采集过程中,光谱数据往往会受到外界因素及样品自身物理状态的干扰^[9-10]。因此,为了保证模型的稳健性,在建立近红外光谱模型之前,需要对近红外光谱数据进行预处理。利用平滑预处理光谱后可过滤噪声对光谱的干扰,常用的平滑方法有移动平均平滑与Savitzky-Golay卷积平滑(SG-Smoothing),SG-Smoothing方法的实质是对光谱数据进行加权平均,是目前应用较多的一种平滑方法^[11-12]。光谱求导后可消除基线漂移及其他背景的干扰,提高分辨率和灵敏度,常用的导数方法有一阶导数(1st D)

和二阶导数(2nd D),常需与平滑方法一起使用^[13-15]。矢量归一化(VN)的具体作用是将统一样本的统计分布普遍化,使数据更具可比性^[16-17]。而标准正态变量变换(SNV)的作用和乘法散射校正(MSC)相似,可以减小颗粒分布不均匀对光谱的散射影响^[18-19]。采用SG-Smoothing, 1st D, 2nd D, VN, SNV及MSC对样本进行预处理,见图3。结果发现光谱经预处理后与原始光谱图具有显著差异,其中特征吸收峰明显增多。利用不同光谱预处理方法及其组合方法,对川贝母及其掺伪川贝母样品的近红外光谱数据分别进行预处理,见表2。结果显示,经2nd D预处理光谱后模型的效果最佳,验证集达到100%的预测正确率,说明模型性能极佳。该模型采用了3个主成分建模,前3个主成分的方差贡献率分别为78.12%, 14.83%, 2.19%, 累计解释了95.14%的总方差,表明使用3个主成分可充分表征样品的光谱特征。

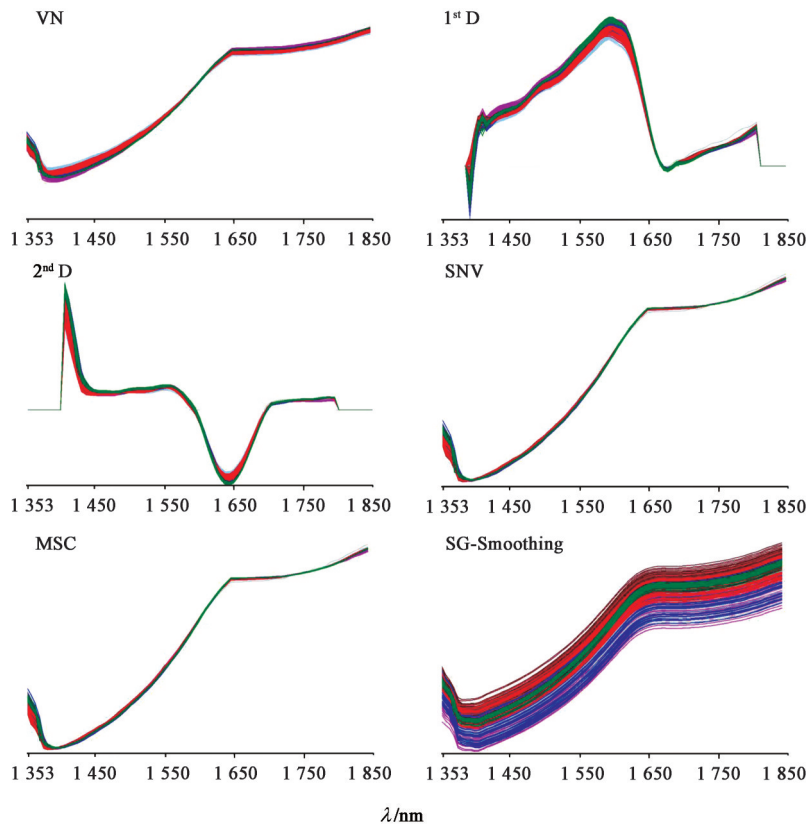


图3 不同光谱预处理方法处理后的川贝母掺伪样本光谱

Fig. 3 Spectra of adulterated *Fritillaria Cirrhosae Bulbus* samples treated by different spectral pretreatment methods

2.2.3 川贝母-掺伪川贝母定性分析模型的建立与验证 由图4(A)可知,川贝母与掺伪川贝母样本之间具有非常明显的分布差异,大致分为两类,只有极个别川贝母样本位于掺伪川贝母一侧。此外,由

于掺伪川贝母及纯川贝母样本集中已包括了多个掺伪类别川贝母及多个基原的川贝母样本,因此,在散点图中的分布较为分散。在可视化分析基础上,模型的定性分析判别结果显示,在54个川贝母

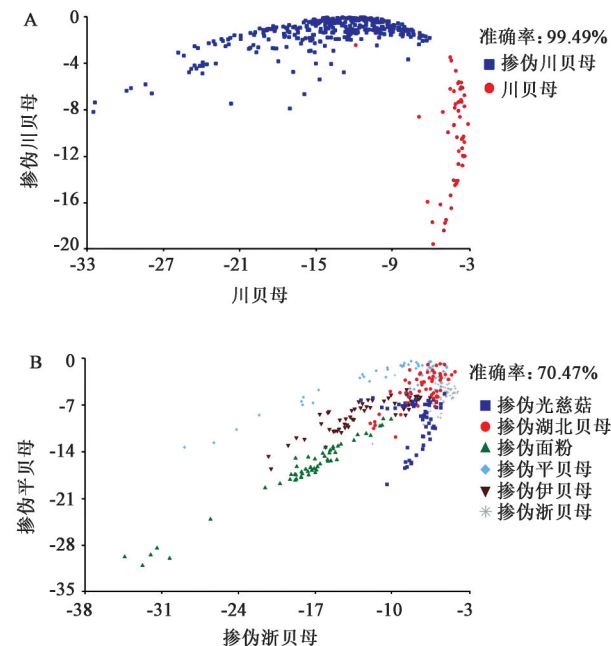
表2 不同光谱预处理方法建立的川贝母-掺伪川贝母样本判别模型性能

Table 2 Performance of discriminant model of *Fritillariae Cirrhosae Bulbus* and adulterated *Fritillariae Cirrhosae Bulbus* samples established by different spectral pretreatment methods

预处理方法	校正集		验证集	
	比例	准确率/%	比例	准确率/%
Raw	382/396	96.46	242/246	98.37
VN	374/396	94.44	232/246	94.31
1 st D ¹⁾	381/396	96.21	242/246	98.37
2 nd D ²⁾	394/396	99.49	246/246	100.00
SNV	384/396	96.97	241/246	97.97
MSC	384/396	96.97	241/246	97.97
SG-Smoothing ¹⁾	382/396	96.46	242/246	98.37
2 nd D ²⁾ +SNV	393/396	99.24	245/246	99.59
SG-Smoothing ¹⁾ +SNV	384/396	96.97	241/246	97.97

注:Raw.原始光谱;¹⁾窗口平滑点数为7,²⁾窗口平滑点数为9(表3,5同)。

样品中,有2个错误分类为掺伪川贝母,而342份掺伪川贝母样本全部正确归类为掺伪样品。验证集中的246批样本包括18批川贝母样本及228批掺伪川贝母在校正模型中全部预测正确,表明建立的川贝母-掺伪川贝母定性分析模型可很好地对川贝母样品是否掺伪进行准确分析。



A. 川贝母-掺伪川贝母; B. 不同类别掺伪川贝母

图4 近红外光谱LDA得分散点

Fig. 4 LDA score scatter plots computed from near infrared spectra

2.3 不同类别掺伪川贝母定性分析模型

2.3.1 样本集划分 同2.2.1项下,将不同类别掺伪川贝母划分为校正集样本342份、验证集样本228份。

2.3.2 不同光谱预处理方法 不同光谱预处理方法组合建模的结果见表3,前5个主成分累积解释了总方差的99.97%,在采用SG-Smoothing方法预处理光谱后,建模效果最佳,校正集与验证集的判别正确率分别为70.47%与73.68%。

表3 不同光谱预处理方法建立的川贝母掺伪类别判别模型性能

Table 3 Performance of discriminant model for adulterated categories of *Fritillariae Cirrhosae Bulbus* established by different spectral pretreatment methods

预处理方法	校正集		验证集	
	比例	准确率/%	比例	准确率/%
Raw	237/342	69.30	169/228	74.12
VN	210/342	61.40	146/228	64.04
1 st D ¹⁾	236/342	69.01	160/228	70.18
2 nd D ²⁾	256/342	74.85	151/228	66.23
SNV	200/342	58.48	130/228	57.02
MSC	200/342	58.48	128/228	56.14
SG-Smoothing ¹⁾	241/342	70.47	168/228	73.68
2 nd D ²⁾ +SNV	214/342	62.57	129/228	56.58
SG-Smoothing ¹⁾ +SNV	200/342	58.48	114/228	50.00

2.3.3 不同类别掺伪川贝母定性分析模型的建立与验证 由图4(B)可知,根据样本在模型中的分布特征,所有样本大致聚为六类,六类样本彼此之间具有离散趋势,同一类别样本也有一定聚集性;六类样本在LDA散点图右上角具有较多交集,推测是掺伪比例较低的样本在近红外光谱分析中难以成功区分。建立的不同类别掺伪川贝母定性分析模型判别结果见表4。在校正集中,川贝母掺伪面粉后的判别准确率最高,57个样本中只有4个被错误归类为川贝母掺伪伊贝母样本,表明川贝母掺伪面粉与掺伪其他贝母相比差异更大;同时,判别效果最差的一类为川贝母掺伪湖北贝母,57个样本中只有30个样本被正确归类,其余27个样本被错误分类为除掺伪面粉外的其他四类掺伪川贝母;在其余类别掺伪川贝母的分析中,川贝母掺伪光慈菇有较多样本被错误归类为川贝母掺伪伊贝母,川贝母掺伪伊贝母一类则较多地被错误归类为川贝母掺伪面粉,川贝母掺伪平贝母则绝大多数错误归类为川贝母掺伪湖北贝母,此外,在川贝母掺伪浙贝母中,有较多样本反而错误归类为川贝母掺伪光慈菇。

表4 不同类别掺伪川贝母定性分析模型判别

Table 4 Discriminant of qualitative analysis models for different types of adulterated *Fritillariae Cirrhosae Bulbus*

模型	预测类别	川贝母-浙贝母	川贝母-平贝母	川贝母-伊贝母	川贝母-光慈菇	川贝母-湖北贝母	川贝母-面粉
校正集	川贝母-浙贝母	40	2	0	1	4	0
	川贝母-平贝母	3	36	0	0	11	0
	川贝母-伊贝母	0	3	43	17	5	4
	川贝母-光慈菇	10	0	2	39	7	0
	川贝母-湖北贝母	4	16	2	0	30	0
	川贝母-面粉	0	0	10	0	0	53
验证集	川贝母-浙贝母	29	2	0	2	3	0
	川贝母-平贝母	2	28	1	1	7	0
	川贝母-伊贝母	0	1	26	7	4	4
	川贝母-光慈菇	3	0	2	28	1	0
	川贝母-湖北贝母	4	7	1	0	23	0
	川贝母-面粉	0	0	8	0	0	34

综上所述,利用不同掺伪比例、不同掺伪物制作出的掺伪川贝母样本之间的关系还有待深入研究,利用便携式近红外光谱仪可大致完成对不同类别掺伪川贝母的快速鉴别,但其性能仍有待提升。在验证集中,川贝母掺伪面粉与川贝母掺伪湖北贝母的判别效果依然是最佳与最差的两类掺伪川贝母样本;在川贝母掺伪面粉的38个样本中,预测结果的检测限在最低掺伪质量分数5%时就可进行识别,但在25%与30%的4个样本中出现了错误归类为川贝母掺伪伊贝母的情况;在川贝母掺伪湖北贝母的分析中,最低检测限为10%,但在后续掺伪比例提高过程中,90%与95%的4个样本全部错误分类为川贝母掺伪平贝母;此外,其余四类掺伪川贝母的预测正确率相差不大,其检测限分别为川贝母掺伪浙贝母(5%),川贝母掺伪平贝母(5%),川贝母掺伪伊贝母(10%)和川贝母掺伪光慈菇(20%),结果表明便携式近红外光谱仪对不同类别掺伪川贝母的分类性能良好。

2.4 川贝母掺伪比例定量分析模型 采用PLS建立六类掺伪川贝母掺伪比例定量校正模型,评估不同光谱预处理方法、不同数目主因子数条件下对模型性能的影响。在PLS模型中,主要由校正集、验证集的相关系数(R^2_c, R^2_p),均方根误差(RMSEC, RMSEP)及验证集标准偏差与预测标准偏差之比(RPD)来评价模型性能。一般情况下, R^2_c, R^2_p 和RPD越大, RMSE越小,代表模型性能越高。

2.4.1 样本集划分 同2.2.1项下样本集划分,对于6种不同类别掺伪川贝母分别进行样本集划分,得

到六类含57个样本的校正集及38个样本的验证集。

2.4.2 不同光谱预处理方法 经过对比原始光谱与8种不同光谱预处理方法处理光谱后的校正模型,6种不同类别掺伪川贝母最优定量分析模型结果见表5。除川贝母掺伪伊贝母一类样本外,其余5种掺伪川贝母定量分析模型的 R^2_c 和 R^2_p 均在0.80以上,其中川贝母掺伪平贝母、光慈菇、面粉等三类掺伪川贝母类别 R^2 甚至达到了0.95以上,表明川贝母粉末中掺伪物比例定量分析模型具有极高的准确性。

2.4.3 最佳主因子数的选择 在校正模型的建立过程中需对建模主因子数进行选择,主因子数是样品近红外光谱信息与指标成分含量数据之间的重要权衡参数,选取的主因子数过多或过小均会导致模型出现过拟合或欠拟合现象的可能,最终导致模型预测能力下降^[20]。目前常以交叉验证均方根差(RMSECV)或预测残差平方和(PRESS)作为选择最佳主因子数的指标,将上述指标达到最小值作为选取标准^[21-22]。本研究采用分批交叉验证的方法,在校正模型的交叉验证过程中,以RMSECV选择最佳主因子数。6个PLS定量模型的主因子数与RMSECV结果见表5。

2.4.4 川贝母掺伪比例定量校正模型的建立与验证 通过上述优化过程,建立了川贝母掺伪浙贝母、平贝母、伊贝母、湖北贝母、光慈菇、面粉六类掺伪物比例的定量分析模型,对6个校正模型进行PLS回归分析。结果显示,六类掺伪川贝母的校正

表5 不同光谱预处理对不同类别掺伪川贝母的定量分析模型校正和预测结果的影响

Table 5 Influence of different spectral pretreatments on quantitative analysis model calibration and prediction results of different types of adulterated *Fritillariae Cirrhosae Bulbus*

掺伪类别	预处理方法	主因子数/个	RMSECV	R^2_c	RMSEC	R^2_p	RMSEP
川贝母-浙贝母	SNV	5	12.498 9	0.881 1	9.442 0	0.840 2	10.948 5
川贝母-平贝母	MSC	6	4.922 0	0.984 9	3.365 3	0.961 2	5.463 9
川贝母-伊贝母	SG-Smoothing ¹⁾ +SNV	8	16.899 6	0.804 6	12.106 1	0.765 7	13.256 4
川贝母-湖北贝母	VN	5	6.138 6	0.965 4	5.093 4	0.902 5	8.549 2
川贝母-光慈菇	Raw	2	4.438 8	0.976 8	4.168 6	0.957 4	5.655 3
川贝母-面粉	VN	5	3.155 9	0.990 6	2.656 2	0.976 1	4.235 6

回归方程, R^2_c , RMSEC 分别为 $Y=0.881 1X+5.943 5$, 0.881 1, 9.442 0(川贝母掺伪浙贝母); $Y=0.984 9X+0.755 3$, 0.984 9, 3.365 3(川贝母掺伪平贝母); $Y=0.804 6X+9.770 6$, 0.804 6, 12.106 1(川贝母掺伪伊贝母); $Y=0.965 4X+1.729 6$, 0.965 4, 5.093 4(川贝母掺伪湖北贝母); $Y=0.976 8X+1.158 5$, 0.976 8, 4.168 6(川贝母掺伪光慈菇); $Y=0.990 6X+0.470 3$, 0.990 6, 2.656 2(川贝母掺伪面粉)。通过校正模型中不同类别掺伪物实际掺伪比例与预测掺伪比例的分布结果可知, 六类不同类别掺伪川贝母中, 其掺伪物含量比例可通过便携式近红外光谱仪实现准确测定。

在上述掺伪比例定量分析校正模型建立之后, 将六类掺伪川贝母中的各38批验证集样本分别代入以上模型, 验证集样本在模型中的预测。结果显示, 六类掺伪川贝母的预测回归方程, R^2_p 和 RMSEP 分别为 $Y=0.796 9X+4.682 8$, 0.840 2, 10.948 5(川贝母掺伪浙贝母); $Y=1.053 3X-1.755 3$, 0.960 2, 5.463 9(川贝母掺伪平贝母); $Y=0.733 9X+11.502 1$, 0.765 7, 13.256 4(川贝母掺伪伊贝母); $Y=0.854 5X+10.279 9$, 0.902 5, 8.549 2(川贝母掺伪湖北贝母); $Y=0.974 2X-1.784 1$, 0.957 4, 5.655 3(川贝母掺伪光慈菇); $Y=0.980 6X+2.458 3$, 0.976 1, 4.235 6(川贝母掺伪面粉)。由模型的回归结果可知, 川贝母掺伪浙贝母与伊贝母2个类别定量分析模型中预测值与实际值相差较大, 结果不够理想; 而其余4个类别掺伪川贝母中掺伪物含量预测值与实际值具有比较高的拟合度。利用模型的RPD对模型的预测性能进行评估, 在川贝母掺伪浙贝母、平贝母、伊贝母、湖北贝母、光慈菇、面粉六类掺伪物比例的定量分析模型中, 其RPD分别为2.44, 5.44, 1.74, 3.11, 5.71, 6.85, 表明川贝母掺伪平贝母、光慈菇、面粉的模型预测效果最优, 可对以上3种掺伪物含量实现快速检测; 而预测效果最差的为川贝母掺伪伊贝母模型, 其

RPD<2, 表明模型实用性较差, 其样本的代表性和模型的有效性还有待提升。

3 讨论

本研究首次采用便携式近红外光谱技术建立了川贝母-掺伪品、不同类别掺伪川贝母的LDA定性分析模型及六类掺伪川贝母掺伪比例的PLS定量分析模型, 在采用不同光谱预处理方法优化模型后, 2个定性分析模型及6个定量分析模型均得到了良好的预测性能。所建立的川贝母-掺伪品模型对川贝母是否掺伪的识别正确率分别为99.49%(校正集), 100.00%(验证集); 川贝母掺伪类别模型对川贝母的具体掺伪类别识别正确率分别为70.47%(校正集), 73.68%(验证集); 此外, 六类掺伪川贝母具体掺伪比例定量模型的验证集 R^2_p 除川贝母掺伪伊贝母一类外均>0.8; 说明便携式近红外光谱技术可对川贝母“是否掺伪, 掺伪类别, 掺伪比例”进行初步的快速检测, 且模型具有较好的预测能力。

与目前在川贝母掺伪中应用的常规分析技术方法相比, 本研究利用便携式近红外光谱技术对六类不同掺伪质量分数的掺伪川贝母样本进行了建模分析, 在保证准确度的前提下, 完成了大批量川贝母掺伪样本的现场实时分析, 对川贝母掺伪类别与掺伪比例进行了有效检测, 极大地提升了检测分析效率。近红外光谱技术的准确性有赖于样本数据的搜集, 本研究中采用的川贝母掺伪样本均为实验室人工掺伪, 尚未对市场川贝母掺伪样本进行实地分析, 因此所建模型在实际生产中的应用情况尚有待检验。在对570批6种类别掺伪川贝母的分析中, 便携式近红外光谱技术展现出了较强的快速检测能力, 所建的2个定性及6个定量模型具有一定的代表性, 为了达到准确评价川贝母掺伪的目的, 后续将进一步增加更多市场上不同掺伪类别川贝母样本进行完善。随着便携式近红外光谱仪软硬件性能的提升与化学计量学的发展, 此项技术在

现实应用中具有较大价值,可对川贝母现场交易环节进行全方位的质量把控,为川贝母掺伪难题的解决提供一个有力方案。

[利益冲突] 本文不存在任何利益冲突。

[参考文献]

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:一部[M]. 北京:中国医药科技出版社,2020,38-39.

[2] 王天志,杜蕾蕾,王曙. 川贝母的研究进展[J]. 华西药学杂志,2001,16(3):200-203.

[3] 王曙,徐小平,谭昌勇,等. 川贝母与其它贝母的薄层色谱鉴别[J]. 华西药学杂志,2002,17(3):219-221.

[4] 仰铁锤,谢慧敏,谢慧淦,等. 聚合酶链式反应-限制性内切酶多态法检查川贝母的掺伪情况[J]. 华西药学杂志,2020,35(3):265-269.

[5] 汪波,周豫新,覃桂,等. 多重连接探针扩增技术检测川贝母掺伪的研究[J]. 药物分析杂志,2018,38(12):2104-2109.

[6] 杨健,李靖,薛维娜,等. 实时荧光定量PCR法鉴别川贝母掺伪[J]. 中成药,2020,42(5):1262-1268.

[7] 冯文豪,田亮玉,施钧瀚,等. 电子鼻技术应用于川贝母真伪及规格辨识的可行性分析[J]. 中国实验方剂学杂志,2021,27(13):108-118.

[8] 胡钢亮,陈瑞珍,程柯,等. 近红外漫反射光谱快速检测川贝母中浙贝母的掺入量[J]. 药物分析杂志,2005,25(2):150-152.

[9] 杜文俊,刘雪松,陶玲艳,等. 热毒宁注射液金银花和青蒿(金青)醇沉过程中多指标的近红外快速检测[J]. 中草药,2015,46(1):61-66.

[10] 雷晓晴,王秀丽,李耿,等. 近红外光谱法快速测定当归中7种成分的含量[J]. 中草药,2019,50(16):3947-3954.

[11] 陈龙,张晓冬,孙扬波,等. 基于近红外漫反射光谱和PCA-SVM算法快速鉴别炉甘石[J]. 中国实验方剂学杂志,2019,25(18):116-123.

[12] 解育静,张家楠,朱冬宁,等. 肉桂中4种成分近红外定量分析模型的建立[J]. 中国实验方剂学杂志,

2020,26(2):119-123.

[13] SAVITZKY A, GOLAY M. Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures[J]. Anal Chem,1964,36(8):1627-1639.

[14] GORRY P A. General least-squares smoothing and differentiation by the convolution (Savitzky-Golay) method[J]. Anal Chem,1990,62(6):570-573.

[15] RINNAN S,BERG F,ENGELSEN S B. Review of the most common pre-processing techniques for near-infrared spectra[J]. TrAC-Trend Anal Chem,2009,28(10):1201-1222.

[16] MAUER L J,CHERNYSHOVA A A,HIATT A, et al. Melamine detection in infant formula powder using near- and mid-infrared spectroscopy[J]. J Agric Food Chem,2009,57(10):3974-3980.

[17] CHONG X M, HU C Q, FENG Y C, et al. Construction of a universal model for non-invasive identification of penicillins for injection using near-infrared diffuse reflectance spectroscopy [J]. Vib Spectrosc,2009,51(2):313-317.

[18] BARNES R J, DHANOA M S, LISTER S J. Standard normal variate transformation and de-trending of near-infrared diffuse reflectance spectra[J]. Appl Spectrosc, 2016,43(5):772-777.

[19] ISAKSSON T, NAES T. The effect of multiplicative scatter correction (MSC) and linearity improvement in NIR spectroscopy[J]. Appl Spectrosc, 1988, 42(7): 1273-1284.

[20] 王冬,吴静珠,韩平,等. 光谱关键变量筛选在农产品及食品品质无损检测中的应用进展[J]. 光谱学与光谱分析,2021,41(5):1593-1601.

[21] 褚小立. 近红外光谱分析技术实用手册[M]. 北京:机械工业出版社,2016,150.

[22] 任顺成,曹悦,常云彩. 近红外光谱技术对马铃薯掺假淀粉的检测[J]. 粮食与油脂,2021,34(5):156-159.

[责任编辑 刘德文]