

## 基于颜色客观化的陈皮药材鉴别

李旻<sup>1,2</sup>, 陈美君<sup>1</sup>, 潘欢欢<sup>1</sup>, 梅国荣<sup>1</sup>, 王福<sup>1</sup>, 陈鸿平<sup>1\*</sup>, 刘友平<sup>1\*</sup>

(1. 成都中医药大学药学院, 中药资源系统研究与开发利用省部级共建国家重点实验室  
培育基地, 成都 611137; 2. 四川省食品药品学校, 四川 峨眉 614201)

**[摘要]** **目的:**引入分光测色计,将中药材性状品质这一经验指标数据化,依据获取的中药材颜色信息实现对中药材品种的鉴别,为研究中药鉴定共性技术问题提供一种新的方法及思路。**方法:**以陈皮为研究对象,在全国范围内收集陈皮药材,采用色度学分析方法获取陈皮颜色特征参数,通过统计分析,建立陈皮品种鉴别的数学预测模型和90%参考值范围。**结果:**建立了基于 $L^* a^* b^*$ 色度空间的陈皮药材品种鉴别的数学判别模型,其判别符合率为100%,双侧90%参考值范围分别为陈皮: $L^*$ (66.621 5~73.916 5), $b^*$ (29.329 5~52.211 0);广陈皮: $L^*$ (53.950 0~63.260 0), $b^*$ (24.610 0~30.770 0)。**结论:**实验证明分光测色计获取的颜色信息可实现陈皮药材品种的鉴别,采用色度学分析方法对中药品种鉴别具有一定的可行性。

**[关键词]** 分光测色计; 颜色; 品种; 陈皮

**[中图分类号]** R282.5 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2016)18-0031-04

**[doi]** 10.13422/j.cnki.sjfx.2016180031

### Discrimination of Citri Reticulatae Pericarpium Based on Color Information

LI Min<sup>1,2</sup>, CHEN Mei-jun<sup>1</sup>, PAN Huan-huan<sup>1</sup>, MEI Guo-rong<sup>1</sup>,  
WANG Fu<sup>1</sup>, CHEN Hong-ping<sup>1\*</sup>, LIU You-ping<sup>1\*</sup>

(1. College of Pharmacy, Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Breeding Base of State Key Laboratory of Resources System Research and Development Utilization of Chinese Herbal Medicines Co-constructed by Ministry of Science and Technology and Sichuan Province, Chengdu 611137, China; 2. Sichuan Food and Drug School, E'mei 614201, China)

**[Abstract]** **Objective:** To datalize the property and quality of Chinese medicine, identify the different species of Citri Reticulatae Pericarpium by its color information after using spectrophotometer, and provide a new method and idea for the study of common technical problems of traditional Chinese medicine. **Method:** Citri Reticulatae Pericarpium herbs were collected nationwide, and its color information was obtained by using spectrophotometer. According to the statistical analysis, a mathematical model for the identification of Citri Reticulatae Pericarpium species and 90% reference value scale were established. **Result:** A mathematical model for the identification of Citri Reticulatae Pericarpium species based on  $L^* a^* b^*$  chromaticity space was established, with a coincidence rate of 100%; bilateral 90% reference range was as follows Citri Reticulatae Pericarpium:  $L^*$ (66.621 5-73.916 5),  $b^*$ (29.329 5-52.211 0); Citri Reticulatae Chachiensis Pericarpium:  $L^*$ (53.950 0-63.260 0),  $b^*$ (24.610 0-30.770 0). **Conclusion:** The color information from spectrophotometer can be used to accurately identify different species of Citri Reticulatae Pericarpium.

**[Key words]** spectrophotometer; color; specie; Citri Reticulatae Pericarpium

**[收稿日期]** 20150902(019)

**[基金项目]** 四川省科技厅项目(2015JY0012);四川省教育厅自然科学基金项目(132130316)

**[第一作者]** 李旻,在读博士,讲师,从事中药化学成分与质量标准研究,E-mail: LIMinmd@163.com

**[通讯作者]** \*陈鸿平,博士,高级实验师,从事中药质量标准化研究,Tel:028-61800231,E-mail:chenhongping@126.com;

\*刘友平,博士,研究员,从事中药质量标准化及药效物质基础研究,E-mail: yxjxy@163.com

中药材的性状特性是评价中药质量的重要指标之一,尤其是中药材的颜色、气、味等与其内在质量具有密切联系,谢宗万先生将其精炼地概括为中药鉴定的“辨状论质”<sup>[1-2]</sup>,该法为保证临床安全用药方面发挥了控制重要的作用。然而,传统的中药材性状鉴别为历代医药学家通过长期、大量的实践经验累积所得,属于经验鉴别,对于刚开始从事此项工作或从事时间较短的人员来说,要熟练掌握并非易事,这在很大程度上给其大规模推广和应用带来了困难。因此,很有必要结合对中药材某些性状参数的测定,并对其进行量化处理,将传统经验鉴别转化为可客观、量化的智能化识别模式是必然趋势<sup>[3-4]</sup>。近年来,色度学分析方法被逐渐引入中药质量评价领域,它是采用分光测色计对样品进行测定,依据  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  色度空间颜色参数对测试样品的颜色进行客观表征。2000 年版《中国药典》已开始将其用于药物溶液的颜色检查<sup>[5]</sup>。目前该法在中药研究领域多见于中药饮片炮制前后及过程中颜色变化的研究<sup>[6-9]</sup>,中药材外观颜色与其化学成分含量相关性研究等<sup>[10-11]</sup>。

陈皮为芸香科植物橘及其栽培变种的干燥成熟果皮,药材分为“陈皮”和“广陈皮”<sup>[12]</sup>，“广陈皮”主产于广东,主要来源于芸香科植物茶枝柑,其中以广东新会出产者质量最好;产自四川、江西、福建一带的则统称为“陈皮”,来源主要为温州蜜柑、大红袍、福橘等。由于中药陈皮来源较多,不同品种来源药材质量和临床功效均存在差异,普遍认为“广陈皮”质量优于“陈皮”<sup>[13-21]</sup>。市场上常有以次充好的现象,因此如何实现陈皮药材类别的快速准确鉴别显得尤为重要。本文采用分光测色计获取陈皮药材的颜色信息,依据颜色特征参数建立了陈皮药材类别鉴别的数学判别模型,并实现了对不同来源陈皮药材的快速鉴别。

## 1 材料

**1.1 仪器** CM-5 型分光测色计(日本柯尼卡美能达有限公司),DFT-200 型手提式高速万能粉碎机(温岭市林大机械有限公司)。统计软件分别为 Spectra Magic NX,SPSS 17.0。

**1.2 样品** 陈皮药材样品经成都中医药大学药用植物学教研室严铸云教授鉴定为芸香科植物橘 *Citrus reticulata* 及其栽培变种的干燥成熟果皮,共计 55 批,其中陈皮 42 批,广陈皮 13 批。陈皮样品分别采自于四川省青白江区、金堂县、蒲江县、仁寿县、夹江县、自贡市,重庆市璧山区等地,来源包括温州

蜜柑 *C. reticulata* ‘Unshiu’,大红袍 *C. reticulatae* ‘dahongpao’ 和红橘 *C. hort. et Tanaka* (大红袍品系);广陈皮样品采自于新宝堂陈皮有限公司,来源为茶枝柑 *C. reticulata* ‘chachi’。全部标本存放在本实验室。

## 2 方法与结果

**2.1 色泽的测定** 采用分光测色计分别对陈皮样品粉末的颜色进行客观的综合评价,每批样品取 10 g 粉碎,达到 90% 以上过五号筛,未能过五号筛的与已过筛的粉末合并,混合均匀,每批样品重复测定 3 次,以平均值为最终测定结果。

测定条件:光源  $D_{65}$ ,照明系统为 SCE (Specular Component Excluded) 反射,标准观察角度  $10^\circ$ ,测试区域 30 mm,以色空间  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  进行色泽量化。

**2.2 数据分析方法** 采用 Spectra Magic NX 软件进行色泽数据的采集及色空间  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  参数的转化,进而采用 SPSS 17.0 软件对色泽数据进行分析处理。

### 2.3 不同类别陈皮药材的色泽量化研究

#### 2.3.1 色泽测量在不同外界光亮强度的稳定性

以 2013 年 11 月采于四川金堂的陈皮为样品,同取样量,在同一天(天气晴朗)内不同时间点测量颜色,测量时间点分别为 9:00, 11:30, 14:00, 16:30, 19:00, 21:30,每次重复测定 3 次,以平均值记,见表 1。在不同光亮强度下,测色数据 RSD 均  $< 3\%$ ,说明实验过程中外界光亮强度对结果影响较小,方法稳定性较好,可用于药材颜色的测定。

表 1 不同外界光强度的影响 ( $n = 3$ )

Table 1 Influence of different outside light intensity ( $n = 3$ )

时间点	$L^*$	$a^*$	$b^*$
9:00	72.90	12.39	48.32
11:30	72.51	11.98	46.47
14:00	70.09	11.85	48.23
16:30	71.94	12.01	45.39
19:00	72.15	12.08	47.26
21:30	72.08	12.16	46.76

**2.3.2 精密度试验** 以 2013 年 11 月采于四川金堂的陈皮为样品,在相同测定条件下,在同一时间测量颜色,连续测量 6 次,测色数据 RSD  $< 3\%$ ,表明测定方法精密度良好。

**2.3.3 稳定性试验** 以 2013 年 11 月采于四川金堂的陈皮为样品,分别在 0, 1, 4, 6, 8, 12 h 测量颜

色,每次重复测 3 次,以平均值为测定结果。测色数据 RSD < 3%,表明样品稳定良好。

**2.3.4 重复性试验** 以 2013 年 11 月采于四川金堂的陈皮为样品取 6 份,在同一时间测量颜色,每次重复测量 3 次, $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  平均测定结果为 70.70, 14.93, 50.01。测色数据 RSD < 3%,表明该方法重复性良好。

**2.4 不同类别陈皮药材的色泽** 参照 2.1 项下的方法进行测定,陈皮 42 个样品,广陈皮 13 个样品,采集色泽数据,用 SPSS 17.0 进行数据分析并建立鉴别模型。

**2.4.1 数据探索性分析** 由于部分数据满足多元正态性分布和方差齐性,因此数据处理选择秩和检验。

**2.4.2 多组比较的秩和检验** 将样品数据分为陈皮、广陈皮两组, Kruskal-Wallis H 中的  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  中的  $\chi^2$  分别为 29.251, 0.644 和 29.978,  $P$  分别为 0.00, 0.422, 0.00; 由 Media Test 中  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  的  $\chi^2$  分别为 15.263, 0.770, 16.416,  $P$  分别为 0.00, 0.380, 0.00, 故除  $a^*$  外均拒绝  $H_0$ , 接受  $H_1$ , 可认为陈皮和广陈皮的色泽不同。

**2.4.3 秩相关** 样品分为陈皮、广陈皮两类,分别以类别与  $L^*$ ,  $b^*$  为变量,进行秩相关检验, Kendall's tau\_b 分别为 -0.607 和 -0.593, 双侧  $P$  均为 0; Spearman 相关系数分别为 -0.736 和 -0.720, 双侧  $P$  均为 0, 均拒绝  $H_0$ , 接受  $H_1$ , 可认为  $L^*$ ,  $b^*$  分别与陈皮药材类别之间有直线相关关系。

**2.4.4 判别分析** 将采集的数据按样品的类别分类,其中 1 类为陈皮,2 类为广陈皮,共 55 个样本作为训练样本,建立以  $L^*$ ,  $b^*$  为输入的陈皮药材类别鉴别的判别函数,再用训练样本回代对判别函数进行验证。

据统计分析组间均值相等性检验结果得知,两个自变量的  $P$  均为 0, 可认为在陈皮药材类别的判别函数中  $L^*$ ,  $b^*$  都有统计学意义,其中  $L^*$  的  $\lambda$  最小,根据  $\lambda$  统计量越接近 0, 表明组间差异就越显著,可认为  $L^*$  判别更有意义。

由 Wilks' Lambda 判别函数检验结果可知,建立了 1 个典型判别函数, Wilks'  $\lambda$  值为 0.153,  $P=0$ , 表明该典型判别函数具有统计学意义。产生的标准化典型判别函数主要受  $L^*$  参数的影响, 标准化典型函数式: 类别 =  $0.916 \times L^* + 0.334 \times b^*$ 。

根据统计结果得到非标准化典型判别函数: 类别 =  $0.382 \times L^* + 0.050 \times b^* - 27.748$ ; 用非标准化

典型判别函数对实验对象的判别规则为: 非标准化的典型判别函数值小于 -1.434 为广陈皮, 大于 -1.434 为陈皮。见表 2。可得到 Fisher 线性判别函数分别为: 陈皮 =  $12.115 \times L^* + 0.593 \times b^* - 440.383$ ; 广陈皮 =  $10.038 \times L^* + 0.323 \times b^* - 297.289$ 。

表 2 Fisher 判别函数系数

Table 2 Fisher discriminant function coefficient

分组参数	陈皮	广陈皮
$L^*$	12.115	10.038
$b^*$	0.593	0.323
常数	-440.383	-297.289

用训练样本回代判别函数得到判别符合率, 见表 3, 陈皮 42 份样品全部判为 1 类, 广陈皮 13 份样品全部判为 2 类, 与原类别对照判别符合率为 100%, 故该判别模型效果很好。

表 3 判别函数的判别符合率

Table 3 Discriminant function of coincidence rate

分组	函数	类别	预测值		总计
			1	2	
原始	计数	1	42	0	42
		2	0	13	13
	判别率	1	100.0	0	100.0
		2	0	100.0	100.0
交叉验证 <sup>1)</sup>	计数	1	42	0	42
		2	0	13	13
	判别率	1	100.0	0	100.0
		2	0	100.0	100.0

注: 1) 对样本进行交叉验证时, 每个样本由除该样本之外的其余样本生成函数来进行验证。原分组样本 100% 正确分类。通过交叉验证, 样本 100% 正确分类。

**2.4.5 参考值范围** 由于测定数据不满足多元正态性, 求参考值范围采用百分位数法, 得到陈皮药材类别的双侧 90% 参考范围分别为陈皮  $L^*$  (66.621 5 ~ 73.916 5),  $b^*$  (29.329 5 ~ 52.211 0); 广陈皮  $L^*$  (53.950 0 ~ 63.260 0),  $b^*$  (24.610 0 ~ 30.770 0)。

### 3 讨论

“辨状论质”是从古至今识别中药材品质的重要方法, 具有坚实的理论基础和丰富的实践经验, 但其主观性、模糊性、难以量化成为标准的局限, 限制了其在现代中药优劣评价中的应用。本研究以中药陈皮为研究对象, 采用分光测色计将中药材的性状

品质中的色泽指标客观化、数量化,并通过分析处理,建立了基于  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  色度空间的陈皮药材类别鉴别的数学判别模型和双侧 90% 参考值范围,从而实现陈皮药材类别鉴别的数据化、客观化,提高了鉴别的稳定性和准确性,同时该方法的对中药材的颜色特征实现了客观化,这将有利于中药材的准确鉴别与分级。

本研究中陈皮样品的来源品种仅包括大红袍和温州蜜柑,其中又以产于西南地区的“大红袍”品系为主,而目前市场上流通的陈皮药材品种还很多,其他品种药材的色泽参数上是否符合上述建立的判别函数还有待进一步扩大样本量进行验证。同时,在此基础上还可进一步探索陈皮药材颜色特征参数与其药效成分之间是否存在相关性,然后将与药效成分相关性较强的颜色参数进行深入研究,探索陈皮药材外观颜色与其质量之间的关系,进一步制定陈皮药材质量等级的颜色标准,最终实现依据药材颜色对陈皮药材进行分类与分级。

#### [参考文献]

[1] 谢宗万. 中药材品种论述. 上册[M]. 上海:上海科学技术出版社,1990.

[2] 谢宗万. 中药材品种论述. 中册[M]. 上海:上海科学技术出版社,1992.

[3] 徐曼菲,吴志生,刘晓娜,等. 从辨色论质谈中药质量评价方法[J]. 中国中药杂志,2016,41(2):177-181.

[4] 赵雷蕾,周洋,黎茂,等. 基于数据化表达的中药“形色气味”研究进展及思考[J]. 广东药学院学报,2015,31(5):692-694.

[5] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 二部[S]. 北京:化学工业出版社,2000:附录 65-68.

[6] 黎江华,吴纯洁,孙灵根,等. 基于机器视觉技术实现中药性状“形色”客观化表达的展望[J]. 中成药,2011,33(10):1781-1784.

[7] 艾莉,陈君程,张继良,等. 基于色彩色差计的川楝子炮制前后含量和颜色变化[J]. 成都中医药大学学报,2012,34(4):81-83.

[8] 胥敏,杨诗龙,张超,等. 基于气味客观化的黄连及其炮制品鉴别研究[J]. 中国中药杂志,2015,40(1):89-93.

[9] 黄学思,李文敏,张小琳,等. 基于色彩色差计和电子鼻的槟榔炒制火候判别及其指标量化研究[J]. 中国中药杂志,2009,34(14):1786-1791.

[10] 刘杰,徐佳,杨瑶珺,等. 基于色度分析原理的防风有效成分含量与颜色值相关性研究[J]. 现代中药研究与实践,2015(2):20-25.

[11] 熊吟,肖潇,闫永红,等. 基于色度分析原理的金银花药效物质含量与颜色值相关性研究[J]. 中华中医药学刊,2013,31(3):667-670.

[12] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[S]. 北京:中国医药科技出版社,2015:191.

[13] 欧小群,王瑾,李鹏,等. 广陈皮及其近缘品种挥发油成分的比较[J]. 中成药,2015,37(2):364-370.

[14] 高俊丽,邵艳华,李倩,等. 广陈皮及其近缘种药用植物的 HPTLC 研究[J]. 中国现代中药,2015,17(10):1020-1025.

[15] 胡志军,陈建秋. HPLC 测定不同基原陈皮药材中橙皮苷的含量[J]. 中国实验方剂学杂志,2012,18(10):95-98.

[16] 周吴萍,陈忠坤,韦媛媛,等. 不同品种陈皮中辛弗林的含量分析[J]. 时珍国医国药,2011,22(8):1934-1935.

[17] 张小斌,雷燕妮. 不同品种的陈皮挥发油含量的比较研究[J]. 商洛学院学报,2011,25(4):53-55.

[18] 韦媛媛,韦宾,周吴萍,等. 不同品种陈皮多糖的含量测定[J]. 时珍国医国药,2012,23(12):3047-3048.

[19] 游元元,李晨,张丹,等. 不同品种川陈皮中黄酮类物质的含量比较[J]. 食品科学,2013,34(2):212-216.

[20] 游元元,王冬冬. 不同品种川陈皮品质初步比较[J]. 四川中医,2010,28(7):42-44.

[21] 刘荣. 不同栽培品种橘的主要药效成分动态变化与遗传多样性分析研究[D]. 成都:成都中医药大学,2014.

[责任编辑 顾雪竹]