universität wien

DIPLOMARBEIT

Titel der Diplomarbeit

TCM-Drogen: Identifizierung und Charakterisierung mittels Infrarotmethoden

Verfasserin

Johanna Ruckhofer

angestrebter akademischer Grad

Magistra der Pharmazie (Mag.pharm.)

Wien, 2011

Studienkennzahl lt. Studienblatt:	A 449
Studienrichtung lt. Studienblatt:	Diplomstudium Pharmazie
Betreuer:	Ao. Univ. Prof. Mag. Dr. Johannes Saukel

Dank

Allen voran danke ich Frau Dr. Renate Dietl (Bruker Optics) für die Zurverfügungstellung des ATR-Spektrometers, die Einschulung in die Spektrometer- und Softwarebedienung und vor allem dafür, dass sie mir immer helfend zur Seite stand.

Herrn MMag. Erich Stöger (*PLANTASIA*) danke ich für die Bereitstellung des Materials, die China-Korrespondenz, sowie für seine endlose Geduld.

Weiters bedanke ich mich bei Herrn Univ. Prof. Dr. Johannes Saukel für die Betreuung, die statistische Auswertung und für seine bereitwillige Zusage zur Verfassung dieser Arbeit.

Besonderer Dank gilt meiner gesamten Familie und allen Freunden, die mich das letzte Studienjahr durch ihren Zuspruch besonders unterstützt haben.

Meinem Freund Manuel danke ich für seine fachliche Hilfe am PC und für seine Gelassenheit von ganzem Herzen.

Zu guter Letzt bedanke ich mich bei meiner Mama, dass sie mir diesen Weg in jeder Weise ermöglicht hat.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis 4

Abbildungsverzeichnis 6

Tabellenverzeichnis 6

Abkürzungsverzeichnis 6

1 Kurzfassung 7
- 1.1 Kurzfassung . . . 7
- 1.2 Abstract . . . 7

2 Einleitung und Problemstellung 8
- 2.1 Einleitung . . . 8
- 2.2 Problemstellung . . . 9

3 Material 10
- 3.1 Granulate . . . 10
- 3.2 Rohdrogen . . . 10

4 Methoden 12
- 4.1 Messtechnik . . . 12
  - 4.1.1 Infrarotspektroskopie . . . 12
  - 4.1.2 Abgeschwächte Totalreflexion . . . 12
  - 4.1.3 Diffuse Reflexion . . . 13
- 4.2 Aufnahme der Spektren . . . 14
  - 4.2.1 ALPHA Platinum . . . 14
  - 4.2.2 MPA . . . 14
- 4.3 Auswertung . . . 15
  - 4.3.1 Datenvorbehandlung mit OPUS 6.5 . . . 15
  - 4.3.2 Clusteranalyse . . . 15
  - 4.3.3 IDENT Methode . . . 16
  - 4.3.4 Normierung der Peakflächen . . . 16
  - 4.3.5 Diskriminanzanalyse . . . 16
  - 4.3.6 Kanonische Korrelationsanalyse . . . 16

5 Granulate 17
- 5.1 Ergebnisse der ATR-Messungen . . . 17
  - 5.1.1 Spektrenvergleich . . . 18
  - 5.1.2 Extraktgranulate und Rohextrakte . . . 20
  - 5.1.3 Clusteranalyse . . . 21
  - 5.1.4 IDENT Methode . . . 29

5.1.5 Diskriminanzanalyse und kanonische Korrelationsanalyse 45
5.2 Ergebnisse der NIR-Messungen 54
5.2.1 Clusteranalyse 55
5.2.2 IDENT Methode 63

6 Rohdrogen **67**
6.1 Ergebnisse der ATR-Messungen 67
6.1.1 Clusteranalyse 68
6.1.2 IDENT Methode 74
6.2 Ergebnisse der NIR-Messungen 77
6.2.1 Clusteranalyse 78
6.2.2 IDENT Methode 84

7 Zusammenfassung und Ausblick **89**
7.1 Zusammenfassung 89
7.2 Ausblick 89

Literatur **91**

Anhang **92**
Liste aller untersuchten Granulate 92
Liste aller untersuchten Rohdrogen 98

Curriculum Vitae **99**

Abbildungsverzeichnis

1 Prinzip der ATR. 12
2 Prinzip der diffusen Reflexion 13
3 ALPHA Platinum. Privataufnahme. 14
4 MPA Multi Purpose FT-NIR Analyzer. Privataufnahme. 14
5 ATR-Mittelwertspektren ähnlicher Drogen (1). 17
6 ATR-Mittelwertspektren ähnlicher Drogen (2). 18
7 Spektrenvergleich direkt-direkt. 19
8 Spektrenvergleich verrieben-verrieben. 19
9 Spektrenvergleich verrieben-direkt. 19
10 Extraktgranulat und Rohextrakt von Chrysanthemi Flos. 20
11 Extraktgranulat und Rohextrakt von Notoginseng Radix. 21
12 ATR-Dendogramm aller Granulate. 22
13 ATR-Dendogramm aller Rohextrakte. 25
14 Liste der Spektren, die näher an einem Einzelspektrum außerhalb des direkt verknüpften Clusters liegen, als an diesem Cluster selbst. 29
15 Identitätstest, Methodenerstellung der Granulatspektren. 30

17 Mittelwertspektren der acht Gruppen, die in eine Unterbibliothek zusammengefasst werden. . . . 30
16 Bericht des Identitätstests der ATR-Granulatspektren. . . . 34
18 Bericht der Unterbibliothek des Identitätstests der ATR-Granulatspektren. 35
19 Identitätstest, Methodenerstellung der Rohextraktspektren. . . . 36
20 Mittelwertspektren der Gruppen, welche nicht eindeutig getrennt werden können. . . . 36
21 Bericht des Identitätstests der ATR-Rohextraktspektren. . . . 42
22 Bericht des Identitätstests der ATR-Rohextraktspektren, welche in eine Unterbibliothek zusammengefasst werden. . . . 44
23 Klassifikationsmatrix. . . . 45
24 Multivariate Signifikanztests. . . . 47
25 Scatterplot aller Extrakte. . . . 49
26 Scatterplot der 3. und 4. kanonischen Wurzel. . . . 50
27 Scatterplot der 13. und 14. kanonischen Wurzel. . . . 50
28 Scatterplot der 22. und 23. kanonischen Wurzel. . . . 51
29 Scatterplot der 33. und 34. kanonischen Wurzel. . . . 51
30 Box-Plot der 4. kanonischen Wurzel. . . . 52
31 Box-Plot der 13. kanonischen Wurzel. . . . 52
32 Box-Plot der 22. kanonischen Wurzel. . . . 53
33 Box-Plot der 33. kanonischen Wurzel. . . . 53
34 NIR-Mittelwertspektren ähnlicher Drogen (1). . . . 54
35 NIR-Mittelwertspektren ähnlicher Drogen (2). . . . 55
36 NIR-Dendogramm aller Extrakte. . . . 56
37 Liste aller NIR-Extraktspektren, die näher an einem Einzelspektrum außerhalb des direkt verknüpften Clusters liegen, als an diesem Cluster selbst. 62
38 Identitätstest, Methodenerstellung der NIR-Extraktspektren. . . . 63
39 Bericht des Identitätstests der NIR-Extraktspektren (gekürzt). . . . 66
40 ATR-Mittelwertspektren aller Rohdrogen. . . . 67
41 ATR-Dendogramm 1. . . . 69
42 ATR-Dendogramm 2. . . . 70
43 ATR-Dendogramm 3. . . . 71
44 ATR-Dendogramm 4. . . . 72
45 Liste der Spektren, die näher an einem Einzelspektrum außerhalb des direkt verknüpften Clusters liegen, als an diesem Cluster selbst. . . . 73
46 Identitätstest der ATR-Spektren, Methodenerstellung. . . . 74
47 3D-Faktorenansicht der ATR-Rohdrogenspektren. . . . 75
48 Bericht des Identitätstests der ATR-Rohdrogenspektren. . . . 76
49 NIR-Mittelwertspektren aller Rohdrogen. . . . 77
50 NIR-Dendogramm 1. . . . 79
51 NIR-Dendogramm 2. . . . 80
52 NIR-Dendogramm 3. . . . 81
53 NIR-Dendogramm 4. . . . 82

54 Liste der Spektren, die näher an einem Einzelspektrum außerhalb des direkt verknüpften Clusters liegen, als an diesem Cluster selbst. 83
55 Identitätstest der NIR-Spektren, Methodenerstellung. 84
56 3D-Faktorenansicht der NIR-Rohdrogenspektren. 85
57 Bericht des Identitätstests der NIR-Rohdrogenspektren. 88

Tabellenverzeichnis

1 Tabelle der vermessenen Granulate. 11
2 Messparameter. 13

Abkürzungsverzeichnis

ATR	Abgeschwächte Totalreflexion
Cx	Cortex
DC	Dünnschichtchromatographie
Fl	Flos
Fr	Fructus
Hb	Herba
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
IR	Infrarot
MIR	Mittleres Infrarot
NIR	Nahes Infrarot
praep.	(Latein: praeparatum „das Vor-, Zubereitete“) die verschiedenen Präparationstechniken sind im Arzneibuch der chinesischen Medizin nachzulesen
Rh	Rhizoma
Rx	Radix
TCM	Traditionelle Chinesische Medizin

1 Kurzfassung

1.1 Kurzfassung

Da sich die Traditionelle Chinesische Medizin und im speziellen die chinesische Kräutertherapie einer wachsenden Popularität erfreut, sind auf dem Gebiet der Identitäts- und Qualitätsprüfung von nicht heimischen Arzneidrogen Verbesserungen dringend notwendig. Die üblichen Methoden zur Identitätsprüfung von Arzneidrogen sind neben der Mikroskopie und DC die HPLC, welche sich auch zur Quantifizierung von Inhaltsstoffen eignet.

Diese Arbeit soll eine weitere Methode zur Identifizierung und Charakterisierung von TCM-Drogen vorstellen: die Infrarotspektroskopie. Hierfür werden sowohl Extraktprodukte als auch Rohdrogen mittels der ATR-Technik im mittleren Infrarotbereich und im nahen Infrarotbereich mittels diffuser Reflexion vermessen.

Eingangs wird gezeigt, dass sich mit den für gewöhnlich verwendeten Auswertemethoden von IR-Spektren (Clusteranalyse, IDENT Methode) grundsätzlich Gemeinsamkeiten beziehungsweise Unterschiede in den einzelnen Messungen finden lassen. Des Weiteren kann gezeigt werden, dass für dieserart Untersuchungen, gegenüber der diffusen Reflexion im NIR-Bereich, die ATR-Technik mit Sicherheit die Methode der Wahl darstellt.

In einem weiteren Schritt werden ausschließlich die ATR-Extraktspektren einer Diskriminanzanalyse und kanonischen Korrelationsanalyse unterzogen, wodurch eine massive Datenreduktion erfolgt. Mit diesen Methoden ist es anhand weniger Merkmale möglich die verschiedenen Messungen eindeutig zu gruppieren.

1.2 Abstract

The increased popularity of traditional Chinese medicine (TCM), in particular traditional Chinese herbal therapies, calls for a drastic improvement in testing methods to ensure proper verification and quality control of these nonindigenous medicinal substances. The current methods employed in substance identification include microscopy and thin layer chromatography (TLC), as well as high performance liquid chromatography (HPLC), a method also useful in the quantitative analysis of said substances.

This study introduces yet another method of identification and characterization of traditional Chinese medicinal drugs: infrared spectroscopy (IR spectroscopy). Extracts and raw drugs are measured at mid-infrared (MIR) by attenuated total reflectance (ATR) and near-infrared (NIR) levels through the implementation of diffuse reflectance.

In currently used methods of statistical evaluation of IR spectra (cluster analysis, IDENT method), congruences in the measurements are clearly evident. The results achieved with MIR by ATR, however, indicate increased accuracy, therefore proving IR spectroscopy by ATR to be the prefered method of testing.

To further ensure accuracy, the ATR spectra of the extracts also undergo the additional scrutiny of discriminant and canonical correlation analysis, which leads to a massive reduction of data. This method provides for a clearer classification and grouping of the different measurements with fewer data points.

2 Einleitung und Problemstellung

2.1 Einleitung

Die Traditionelle Chinesische Medizin (TCM) erlebt derzeit in Österreich eine nie geahnte Popularität. Neben dem regelrechten Akupunktur-Boom erfreut sich auch die chinesische Kräutertherapie immer größerer Beliebtheit, welche sich im jährlich wachsenden Bedarf an chinesischen Heilkräutern widerspiegelt. Trotz dieser Beliebtheit und des regen Interesses seitens der Patienten, Ärzte und Apotheker kommt es immer wieder zu Verwechslungen und Verfälschungen, häufig zu einer allgemein schlechten Qualität der importierten Kräuter. Einerseits rührt dies oft von unzureichender Kenntnis der chinesischen Sprache, des Öfteren sind mangelnde Überprüfungen die Hauptursache, da zumal in Österreich keine einheitlichen Richtlinien zur Identitäts- und Qualitätsprüfung gelten. So geraten oft Arzneidrogen in den Handel, welche überhaupt nicht, oder nur unzureichend untersucht wurden.

Als positives Beispiel sei an dieser Stelle die Firma *PLANTASIA*, der wichtigste Importeur für chinesische Heilkräuter in Österreich, genannt, welche selbstverantwortlich genaueste Identitäts- und Qualitätsprüfungen durchführt und somit eine entsprechende Qualität für den Weiterverkauf an Apotheken gewährleistet. Als Grundlage dienen hierfür die einzelnen Drogenmonographien des Chinesischen Arzneibuchs, welche neben makroskopischen und mikroskopischen Untersuchungen, HPLC und DC als Methoden der Wahl zur Identitätsprüfung beinhalten [Stöger, 2009].

Diese Arbeit sei ein Versuch pflanzliches Material mittels einer weiteren Methode zu identifizieren: Die Infrarotspektroskopie ist innerhalb der instrumentellen Analytik eine weit verbreitete Methode, findet aber im Bereich pharmakognostischer Arbeiten noch relativ wenig Beachtung, obwohl sie gegenüber chromatographischen Methoden doch einige Vorteile bietet: schnelle Messungen, keine Probenvorbereitung, kein Lösungsmittelverbrauch, minimaler Zeitaufwand, Platz sparend, etc.

Mein persönlicher Anreiz zur Verfassung dieser Arbeit liegt jedoch in der Vorgehensweise der Infrarotspektroskopie zur Analysierung von biologischem Material. Die Methode der IR-Spektroskopie degradiert die Pflanze nicht zum Behälter von Inhaltsstoffen, von welchen nur einzelne wirkbestimmend sein sollen und in weiterer Folge zur Identifizierung herangezogen werden [Wagner & Bauer, 2004], sondern erfasst die Arzneidroge in ihrer Gesamtheit – eine Herangehensweise, die dem Gedankengut der TCM sehr nahe kommt (Grundlegendes zur TCM findet sich in *Pharmakognosie. Phytopharmazie.* [Hänsel & Sticher, 2009] Kapitel 16.).

Aus einer Auswahl verschiedener Messtechniken kommen für feste Proben vor allem die Techniken der ATR und der diffusen Reflexion in Frage, auf welche ich mich ausschließlich beziehe (siehe Kapitel 4).

Das größte Anliegen der vorliegenden Arbeit ist sicher die Untersuchung chinesischer Monodrogenextraktgranulate, wobei ein weiterer Schwerpunkt auf der Vermessung pulverisierter Rohdrogen liegt (siehe Kapitel 3).

2.2 Problemstellung

Meine Arbeit soll grundlegend die Frage klären, ob der Einsatz von IR-Spektroskopie zur Identifizierung von Pflanzenextrakten und pflanzlichem Material an sich möglich ist. Von großem Interesse ist hierbei, ob überhaupt relevante Unterschiede bzw. Ähnlichkeiten der einzelnen vermessenen Proben im Spektrenvergleich ersichtlich sind. Im Laufe dieser Arbeit werden unzählige Spektren aufgenommen und in eine Datenbank integriert, um mit diesen weiterführende Analysen durchzuführen.

3 Material

3.1 Granulate

Hauptaugenmerk dieser Arbeit liegt auf der Untersuchung chinesischer Monodrogenextraktgranulate der Firma Tianjiang Pharmaceutical Co., welche in Apotheken zur Zubereitung magistraler Rezepturen verwendet werden. Von diesen werden 34 verschiedene zu je 6–7 unterschiedlichen Chargen vermessen. Mit der Auswahl dieser 34 Extraktprodukte wird versucht, eine große Bandbreite an Pflanzenfamilien der Angiospermenverwandtschaft zu repräsentieren. Weiters werden auch Granulate tierischen Ursprungs, wie Asini Corii Colla und Bombyx batryticatus praep., untersucht. Tabelle 1 bietet einen Überblick, der aus den entsprechenden Arzneidrogen hergestellten und in dieser Arbeit untersuchten Granulate. Eine Liste der entsprechenden Chargennummern befindet sich im Anhang.

Alle Extrakte werden anhand zweier verschiedener Messtechniken (siehe dazu Kapitel 4.1) untersucht: Die Vermessung erfolgt in diffuser Reflexion immer direkt, mittels abgeschwächter Totalreflexion teils mit verriebenen Extrakten. Um die Homogenität der Granulate zu untersuchen, werden diese in einer Achatreibschale verrieben und anschließend sofort vermessen. Die direkt vermessenen Granulate sind mit dem Endkürzel G, die verriebenen mit dem Endkürzel V gekennzeichnet, wobei die Endzahl der entsprechenden Charge zugeordnet ist. Somit entsprechen beispielsweise die Kürzel A1G1 und A1V1 der gleichen Probe. Die Herstellungsfirma stellte auch mehrere Chargen der pulverförmigen Rohextrakte, welche in einem letzten Schritt ohne weitere Zusätze zu den verkaufsfertigen Granulaten verarbeitet werden, zur Verfügung. Diese sind mit dem Endkürzel K gekennzeichnet.

Ein Großteil der ausgewählten Granulate wurde von *PLANTASIA*, einem renommierten österreichischen Großhandel für asiatische Arzneidrogen, bereits anhand HPLC auf Identität geprüft.

3.2 Rohdrogen

Wie eingangs erwähnt, stellt sich auch die Frage, ob Gemeinsamkeiten von Granulaten und den entsprechenden Rohdrogen im IR-Spektrum erkennbar sind. Dies zu klären, werden acht verschiedene Rohdrogen aus mehr oder weniger unterschiedlichen Pflanzenfamilien ausgewählt. In Tabelle 1 sind diese mit * gekennzeichnet. Die untersuchten Chargen mit entsprechender Herkunft sind im Anhang aufgelistet.

Alle untersuchten Rohdrogen werden zunächst anhand des Chinesischen Arzneibuchs [Stöger, 2009] mittels Mikroskopie auf Identität geprüft, anschließend mit der Ultrazentrifugalmühle Retsch ZM 100 pulverisiert und direkt vermessen. Eine Ausnahme bildet hierbei die Ophiopogon-Wurzel: Sie kann aufgrund ihrer Konsistenz nicht vermahlen werden und wird demnach mittels ATR-Technik direkt im Längs- und Querschnitt vermessen.

	Droge		Pinyin	Familie
1	Achyranthis bidentatae Radix	牛膝	niú xī	Amaranthaceae
2	Angelicae sinensis Radix*	當歸	dāng guī	Apiaceae
3	Armeniacae Semen amarum praep.	苦杏仁	kǔ xìng rén	Rosaceae
4	Asini Corii Colla	阿膠	ē jiāo	Equidae
5	Astragali Radix	黄耆	huáng qí	Fabaceae
6	Atractylodis macrocephalae Rhizoma praep.*	白术	bái zhú	Asteraceae
7	Bombyx batryticatus praep.	白僵蠶	bái jiāng cán	Bombycidae
8	Carthami Flos	紅花	hóng huā	Asteraceae
9	Chrysanthemi Flos	菊花	jú huā	Asteraceae
10	Chuanxiong Rhizoma	川芎	chuān xiōng	Apiaceae
11	Codonopsis Radix	黨參	dǎng shēn	Campanulaceae
12	Coptidis Rhizoma*	黄連	huáng lián	Ranunculaceae
13	Crataegi Fructus	山楂	shān zhā	Rosaceae
14	Ecliptae Herba	墨旱蓮	mò hàn lián	Asteraceae
15	Eucommiae Cortex*	杜仲	dù zhòng	Eucommiaceae
16	Forsythiae Fructus	連翹	lián qiào	Oleaceae
17	Gastrodiae Rhizoma	天麻	tiān má	Orchidaceae
18	Glycyrrhizae Radix	甘草	gān cǎo	Fabaceae
19	Lonicerae japonicae Flos	金銀花	jīn yín huā	Caprifoliaceae
20	Magnoliae officinalis Cortex praep.*	厚朴	hòu pò	Magnoliaceae
21	Mori Cortex praep.	桑白皮	sāng bái pí	Moraceae
22	Notoginseng Radix	三七	sān qī	Araliaceae
23	Notopterygii Rhizoma seu Radix	羌活	qiāng huó	Apiaceae
24	Ophiopogonis Radix*	麥(門)冬	mài (mén) dōng	Liliaceae
25	Paeoniae Radix alba*	白芍	bái sháo	Ranunculaceae
26	Paeoniae Radix rubra	赤芍	chì sháo	Ranunculaceae
27	Persicae Semen	桃仁	táo rēn	Rosaceae
28	Pseudostellariae Radix	太子參	tài zǐ shēn	Caryophyllaceae
29	Puerariae lobatae Radix	葛根	gé gēn	Fabaceae
30	Rehmanniae Radix praep.	熟地黄	shú dì huáng	Scrophulariaceae
31	Salviae miltiorrhizae* Radix	丹參	dān shēn	Labiatae
32	Schisandrae chinesis Fructus praep.	五味子	wǔ wèi zǐ	Magnoliaceae
33	Scutellariae Radix	黄芩	huáng qín	Labiatae
34	Taraxaci Herba	浦公英	pú gōng yīng	Asteraceae

Tab. 1: *Tabelle der vermessenen Granulate. Die mit * gekennzeichneten wurden außerdem als pulverisierte Rohdrogen vermessen.*

4 Methoden

4.1 Messtechnik

4.1.1 Infrarotspektroskopie

Das Verfahren der IR-Spektroskopie dient vor allem der Strukturaufklärung und Stoffidentifizierung mittels infraroten Lichts. Prinzipiell kommt es dabei zu Wechselwirkungen von Molekülen mit elektromagnetischer Strahlung: Aufgrund der Absorption bestimmter Wellenlängen werden spezifische Molekülschwingungen angeregt, welche für viele funktionelle Gruppen charakteristisch sind. Im Infrarotspektrum können diese Absorptionen als charakteristische Banden dargestellt werden.

Der Spektralbereich der Infrarotstrahlung liegt zwischen 500 µm und 0,75 µm. IR-Spektren werden vorwiegend im mittleren Infrarotbereich (MIR) zwischen 50 µm und 2,5 µm [Gottwald & Wachter, 1997] registriert. Im kurzwelligen Bereich, oder nahem Infrarot (NIR 2,5 µm – 0,75 µm [Gottwald & Wachter, 1997]), befinden sich die Oberschwingungen der Grundschwingungen des mittleren Infrarotbereichs. Messungen im NIR kommen häufig bei der Analytik von H-verbrückten Systemen wie Zuckern oder verschiedenen Stickstoffverbindungen zum Einsatz [Günzler & Heise, 1996].

Im Zuge dieser Arbeit beschäftige ich mich mit zwei unterschiedlichen Reflexionstechniken, welche ich in den folgenden Kapiteln näher erläutern möchte.

4.1.2 Abgeschwächte Totalreflexion

Die Totalreflexion ist ein physikalisches Phänomen, das an der Grenzfläche zweier Medien mit unterschiedlichen Brechungsindizes auftritt. Trifft ein Lichtstrahl unter einem bestimmten Winkel (kleiner als der Grenzwinkel der Totalreflexion) auf die Grenzfläche vom optisch dichteren Medium in ein optisch dünneres Medium, dringt der Strahl zwar einige Wellenlängen tief in das optisch dünnere Medium ein, wird jedoch gänzlich reflektiert (Abbildung 1). Von abgeschwächter Totalreflexion (ATR, Attenuated Total Reflectance) spricht man, wenn der eingedrungene Teil der Strahlung vom optisch dünneren Medium absorbiert wird und die dementsprechenden Wellenlängen im reflektierten Strahl fehlen – der reflektierte Strahl wird geschwächt [Günzler & Heise, 1996].

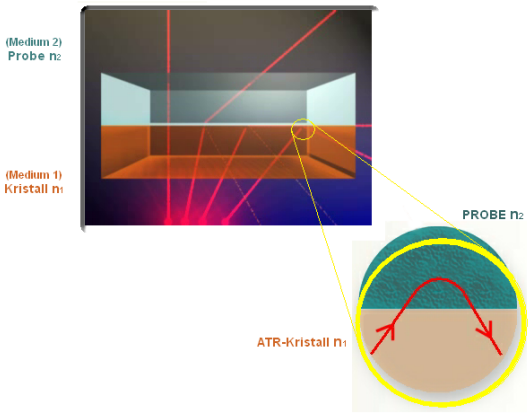


Abb. 1: *Prinzip der ATR. Modifiziert übernommen aus OPUS 6.5.*

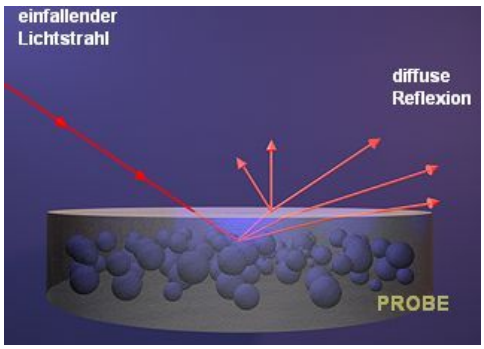
Gerätetechnisch kommt dabei das Alpha Platinum der Firma Bruker zum Einsatz. Es werden stets Dreifachmessungen durchgeführt. Dabei wird eine Spatelspitze der Probe

Gerät	ALPHA FT-IR-Spektrometer	MPA Multi Purpose FT-NIR Analyzer
Messeinheit	Platinum-ATR	Integrationskugel
Messbereich	3998 cm^{-1} – 375 cm^{-1}	12493 cm^{-1} – 3599 cm^{-1}
Auflösung	4	8
Messzeit	32 Scans	32 Scans

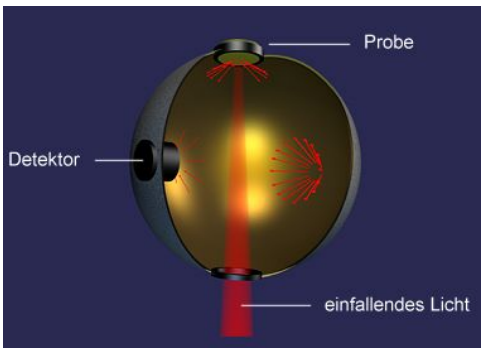
Tab. 2: *Messparameter.*

auf die 2 mm^2 große Diamantoberfläche platziert und vermessen. Die genauen Messparameter sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

4.1.3 Diffuse Reflexion



(a) diffuse Reflexion



(b) Schematische Schnittdarstellung einer Integrationskugel

Abb. 2: *Prinzip der diffusen Reflexion. Übernommen aus OPUS 6.5.*

Wie Abbildung 2 zeigt, wird bei der diffusen Reflexion infrarotes Licht auf eine pulverförmige Probe gerichtet. Das Licht trifft vom optisch dünneren Medium (Luft) auf das optisch dichtere Medium (Probe), wo komplexe Reflexions- und Absorptionseffekte zustande kommen. Demzufolge gibt die reflektierte Strahlung Aufschluss über die Eigenschaft der Probe Licht zu absorbieren [Gottwald & Wachter, 1997].

Als Aufnahmetechnik dient der MPA (Multi Purpose Analyzer) der Firma Bruker. Im Inneren des MPA befindet sich eine mit Gold bedampfte Hohlkugel, auf welcher das Glasvial mit der Probe platziert wird. Die nach dem Eintreffen des Lichts auf der Probe reflektierte Strahlung wird im inneren der Hohlkugel weiter reflektiert und schlussendlich detektiert. In Tabelle 2 sind die wichtigsten Messparameter aufgelistet.

4.2 Aufnahme der Spektren

4.2.1 ALPHA Platinum

Abbildung 3 zeigt das ALPHA mit dem Platinum ATR-Modul zur Messung im mittleren Infrarotbereich in abgeschwächter Totalreflexion. Dazu werden flüssige wie feste Proben auf die 2 mm^2 Diamantoberfläche platziert und gegebenenfalls mit dem Anpressstempel fixiert.

Je nach Anwendungsbereich sind auch Probenmodule für Messungen in Transmission oder diffuser Reflexion verfügbar.

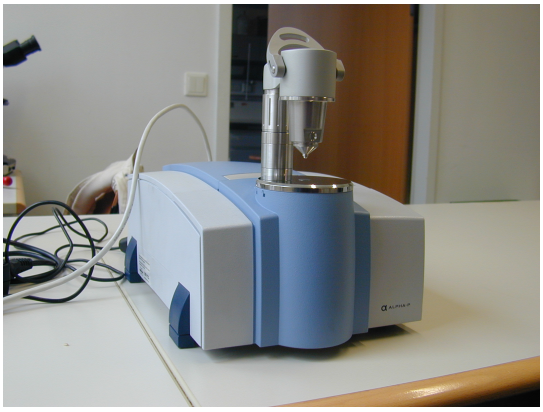


Abb. 3: *ALPHA Platinum. Privataufnahme.*

4.2.2 MPA

Der MPA ist ein FT-NIR Spektrometer der über drei Messoptionen verfügt: Flüssige und feste Proben können direkt mit der Fasersonde oder in kleinen Bechergläsern auf der Integrationskugel gemessen werden. Für rein flüssige Proben bietet der MPA zusätzlich die Möglichkeit diese im Probenraum in Transmission zu vermessen.

Abbildung 4 zeigt den MPA mit einem kleinen Probengefäß zur Messung in diffuser Reflexion.

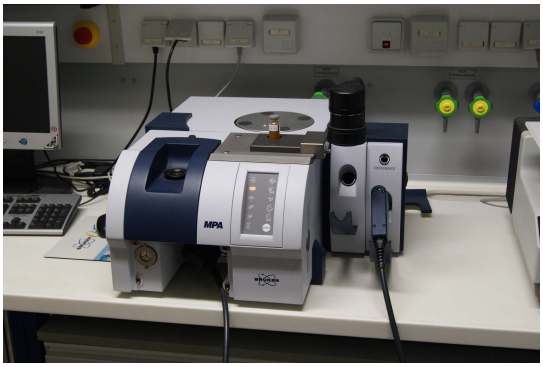


Abb. 4: *MPA Multi Purpose FT-NIR Analyzer. Privataufnahme.*

4.3 Auswertung

Die Auswertung der gemessenen Spektren erfolgt vorab mit OPUS 6.5. der Firma Bruker. Weitere Datenanalysen werden mit *STATISTICA 6* von StatSoft und dem pharmakognostischen Programmpaket von Prof. J. Saukel (unpubliziert) durchgeführt.

Grundsätzlich werden alle Spektren vorab mittels Interpolation kompatibel gemacht und anschließend vektornormiert. Des weiteren bietet OPUS 6.5 ein umfangreiches Softwarepaket namens OPUS IDENT zur Identifizierung von Substanzen anhand ihrer IR-Spektren [BRUKER OPTIK GmbH, 2006]. Dieses Paket beinhaltet neben der Clusteranalyse auch die Möglichkeit zur Erstellung eines Identitätstests (IDENT Methode).

Alle weiteren Berechnungen erfolgen mit *STATISTICA 6* und dem pharmakognostischen Programmpaket von Herrn Prof. J. Saukel.

Im Folgenden werden die für diese Arbeit verwendeten Methoden kurz erläutert.

4.3.1 Datenvorbehandlung mit OPUS 6.5

- kompatibel machen mittels Interpolation

  Da aufgrund der IR-Quelle des Spektrometers leichte Verschiebungen der Datenpunkte der Abszisse entstehen, werden die Spektren vorab mittels Interpolation kompatibel gemacht.

- Vektornormierung

  „Diese Methode berechnet zunächst den mittleren y-Wert des Spektrums im ausgewählten Frequenzbereich. Der mittlere Wert wird dann vom Spektrum abgezogen, so dass die Mitte des Spektrums auf y = 0 heruntergezogen wird. Danach wird die Summe der Quadrate aller y-Werte berechnet und anschließend das Spektrum durch die Wurzel dieser Summe dividiert. Die Vektornorm des Ergebnisspektrums ist 1:

  $$\sum_{i=1}^{NPT} (x_i)^2 = 1$$

  wobei x_i die spektrale Intensität am Datenpunkt i ist“
  [BRUKER OPTIK GmbH, 2007].

4.3.2 Clusteranalyse

Die Clusteranalyse versucht ähnliche Spektren (je kleiner die spektrale Distanz, desto ähnlicher) in Gruppen, sogenannte Cluster zusammenzufassen, welche sich in einem Dendogramm graphisch darstellen lassen. Ein häufig angewandtes Verfahren, um spektrale Distanzen zwischen Clustern und Spektren bzw. weiteren Clustern zu berechnen, ist der Ward's Algorithmus. Im Gegensatz zu anderen Algorithmen (Single Linkage, Average Linkage, ...) neigt dieser zur Bildung möglichst homogener Gruppen [BRUKER OPTIK GmbH, 2006].

4.3.3 IDENT Methode

Die IDENT Methode dient dem Vergleich eines Referenzspektrums mit einem Testspektrum bzw. zur Bestimmung der Ähnlichkeit von Spektren mittels spektraler Distanzen. Aufgrund der Problemstellung dieser Arbeit kommt dazu hauptsächlich die Methode der Faktorisierung zum Einsatz, da die aufgenommenen Spektren sehr ähnlich sind d.h. sehr geringe spektrale Distanzen aufweisen und somit ein direkter Spektrenvergleich mit der Methode Standard nicht aussagekräftig wäre [BRUKER OPTIK GmbH, 2006].

Die Methode Faktorisierung zerlegt Spektren per Linearkombination in Faktoren und die dementsprechenden Koeffizienten (Scores). Diese Koeffizienten dienen in weiterer Folge zur Ermittlung spektraler Distanzen [BRUKER OPTIK GmbH, 2006].

4.3.4 Normierung der Peakflächen

Bei diesem Normierungsverfahren wird, nach Ermittlung und Summierung der Flächen aller Peaks, der relative Anteil aller Peakflächen zueinander berechnet.

4.3.5 Diskriminanzanalyse

Mittels der Diskriminanzanalyse aus *STATISTICA 6* wird versucht, die Variablen, welche zur eindeutigen Differenzierung der einzelnen Gruppen notwendig sind, zu bestimmen [StatSoft, Inc., 2002].

4.3.6 Kanonische Korrelationsanalyse

Die Kanonische Korrelationsanalyse ist ein Verfahren um zu beurteilen, inwiefern Variablen miteinander korrelieren. Die Beziehung zwischen den einzelnen Variablen wird über sogenannte kanonische Wurzeln, welche den quadrierten Korrelationen zwischen den kanonischen Variablen entsprechen, beschrieben [StatSoft, Inc., 2002].

5 Granulate

5.1 Ergebnisse der ATR-Messungen

Im Zuge dieser Arbeit werden über 800 ATR-Spektren aufgenommen. Um einen kleinen Einblick in die Vielfalt der gemessenen Spektren zu gewähren, werden für die Abbildungen 5 und 6 beispielhaft einige interessante Spektren ausgesucht. Abbildung 5 veranschaulicht die Granulatspektren verwandter Drogen, welche gleichartige Inhaltsstoffe aufweisen. Sowohl die zwei Apiaceaen Angelicae sinensis Radix und Chuanxiong Rhizoma, als auch die beiden Prunus-Arten Armeniacae Semen amarum und Persicae Semen lassen eindeutige Ähnlichkeiten erkennen. In Abbildung 6 sind Asini Corii Colla und Bombyx batryticatus praep., als Beispiel für nicht pflanzliche Spektren, dargestellt. Weiters zeigt der Graph die nahezu gleichen Absorptionen der Extraktgranulate von Paeoniae Radix alba und Paeoniae Radix rubra.

In diesem Kapitel wird versucht die einzelnen ATR-Messungen näher zu charakterisieren. Zunächst wird grundlegend die Frage geklärt, ob die Extraktgranulate eine ausreichende Homogenität aufweisen, um diese direkt zu vermessen. Des Weiteren werden die Messungen mittels Clusteranalyse und IDENT Methode aus OPUS 6.5 (siehe Kapitel 4.3.3) ausgewertet.

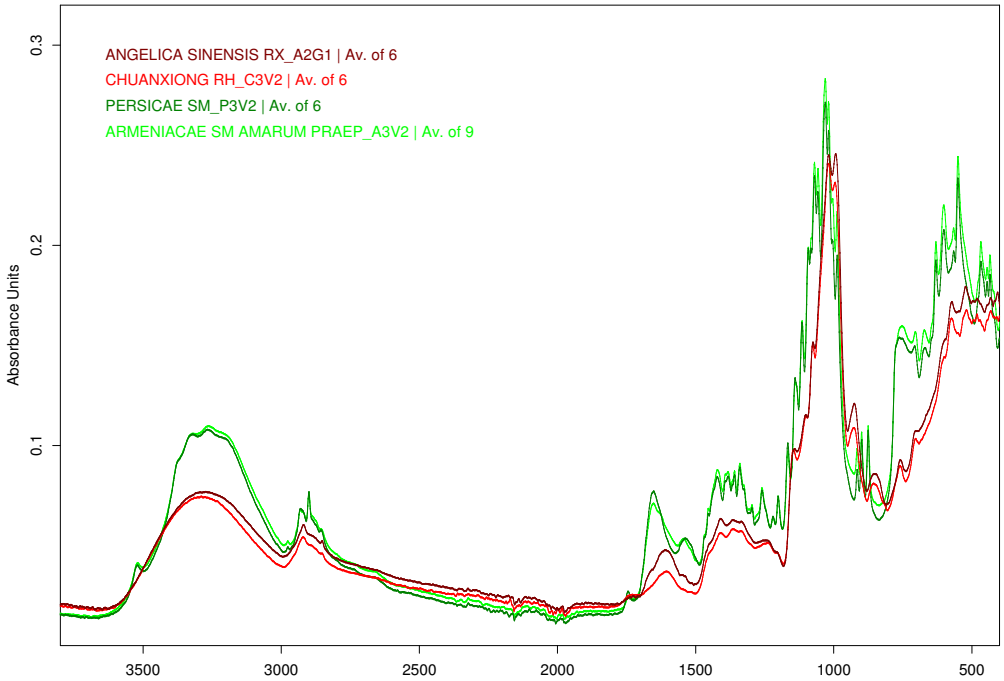


Abb. 5: *ATR-Mittelwertspektren ähnlicher Drogen (1).*

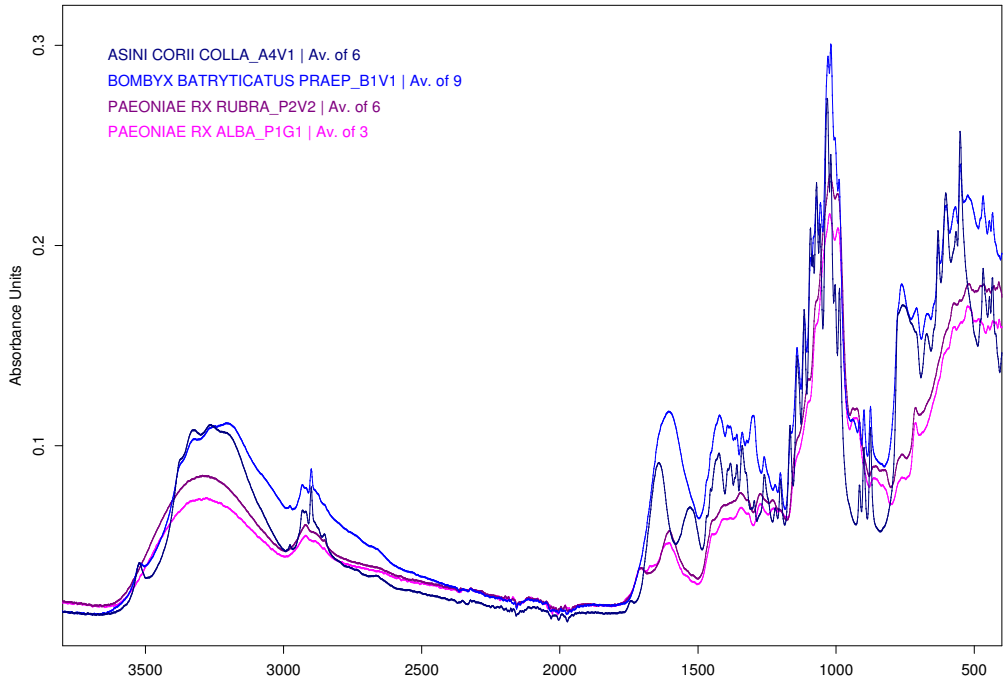


Abb. 6: *ATR-Mittelwertspektren ähnlicher Drogen (2).*

5.1.1 Spektrenvergleich

Für diese Arbeit erfolgt die Vermessung der Extraktgranulate vorerst direkt. Dazu werden die ca. 1 mm^3 großen Granulatkörner auf den Messkristall platziert und mit dem Anpressstempel zerdrückt. Um Messfehler auszuschließen, die aufgrund einer unzureichenden Homogenität der Extrakte basieren, werden einige Granulate zusätzlich verrieben. Da die Extraktgranulate äußerst hygroskopisch sind, wird eine größere Spatelspitze der Probe entnommen, in einer glatten Achatreibschale zügig zerrieben und sofort gemessen.

Das Feature Spektrenvergleich aus OPUS 6.5 errechnet die spektrale Distanz, welche proportional zur Fläche zwischen diesen beiden Kurvenzügen ist, und bietet somit die Möglichkeit die gemessenen Proben auszuwerten. Hier soll das Extraktgranulat CRATAEGI FR_C6G1 als willkürliches Beispiel dienen. Abbildung 7 zeigt die Auswertung der direkten Granulatmessungen. Die gleiche Probe wird hierfür zweimal vermessen, wobei die Endziffern 0 beziehungsweise 1 die beiden Messungen kennzeichnen. Das Ergebnis ergibt eine Korrelation von 99,96 %. Das gleiche gilt für die in Abbildung 8 gezeigte Auswertung der beiden verriebenen Proben C6V1.0 und C6V1.1. Vergleicht man weiters die direkt vermessenen mit den verriebenen Granulaten, so sind, wie in Abbildung 9 ersichtlich, diese eindeutig ident, was auf eine ausreichende Homogenität der Extraktgranulate schließen lässt. Somit sind sowohl die direkt vermessenen als auch die verriebenen Granulate bezüglich der Auswertung als gleichwertig anzusehen.

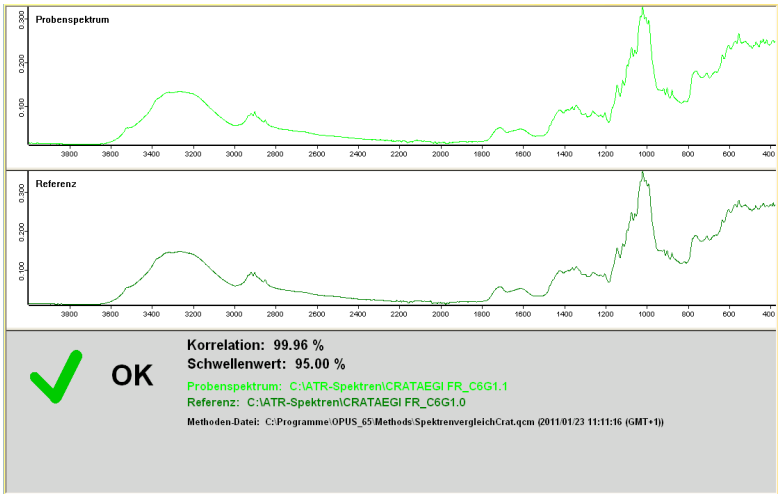


Abb. 7: *Spektrenvergleich direkt-direkt.*

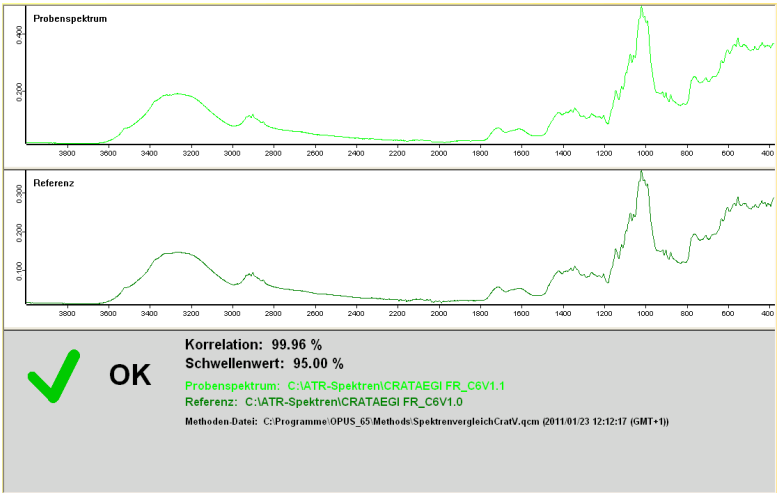


Abb. 8: *Spektrenvergleich verrieben-verrieben.*

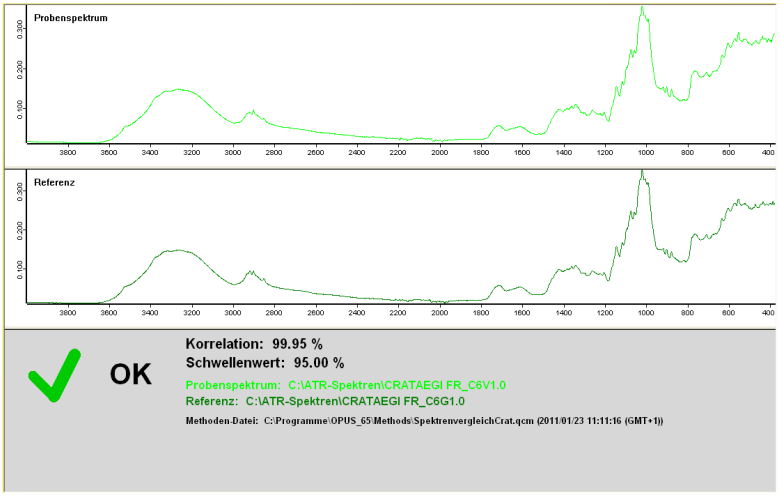


Abb. 9: *Spektrenvergleich verrieben-direkt.*

5.1.2 Extraktgranulate und Rohextrakte

Wie in den Abbildungen 10 und 11 beispielhaft zu sehen ist, unterscheiden sich die Spektren der Rohextrakte deutlich von denen der Extraktgranulate. Laut Herstellungsfirma haben die feinst pulverförmigen und äußerst hygroskopischen Rohextrakte die gleiche Zusammensetzung wie die verkaufsfertigen Granulate und werden in einem letzten Verarbeitungsschritt ohne weitere Zusätze granuliert um die Produkteigenschaften zu verbessern. Vor allem aufgrund der geringeren Oberfläche der Granulate weisen diese letztendlich einen geringeren Feuchtigkeitsgehalt auf, was auch in Abbildung 10 ersichtlich ist. CHRYSANTHEMI FL_C2K5 zeigt das Mittelwertspektrum der Rohextrakte, das verglichen mit den Mittelwertspektrum der Granulate (CHRYSANTHEMI FL_C2V1) eine auffallend geringere Bandenschärfe erkennen lässt. Offensichtlich überlagern hier die Wasserbanden andere Molekülschwingungen.

Im Folgenden werden die Spektren der Extraktgranulate von denen der Rohextrakte getrennt ausgewertet.

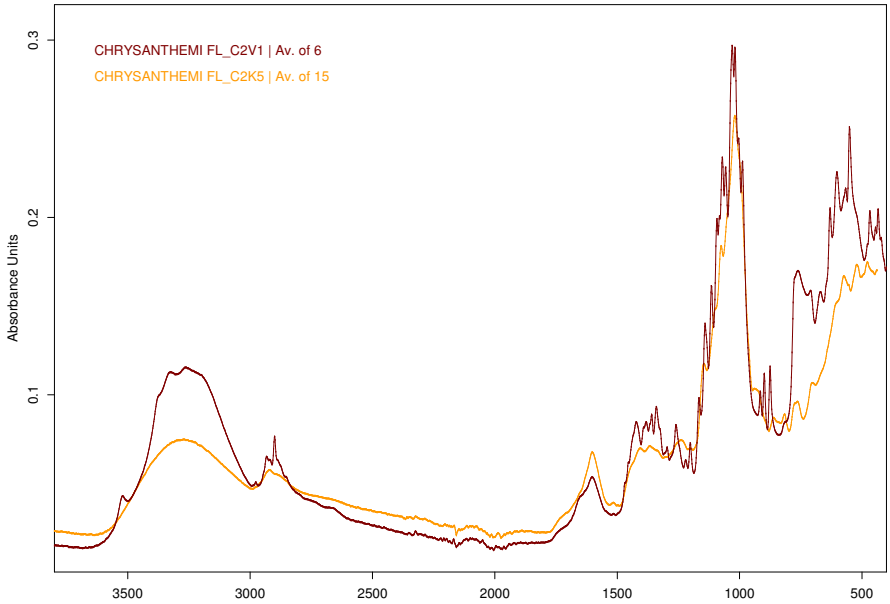


Abb. 10: *Extraktgranulat und Rohextrakt von Chrysanthemi Flos.*

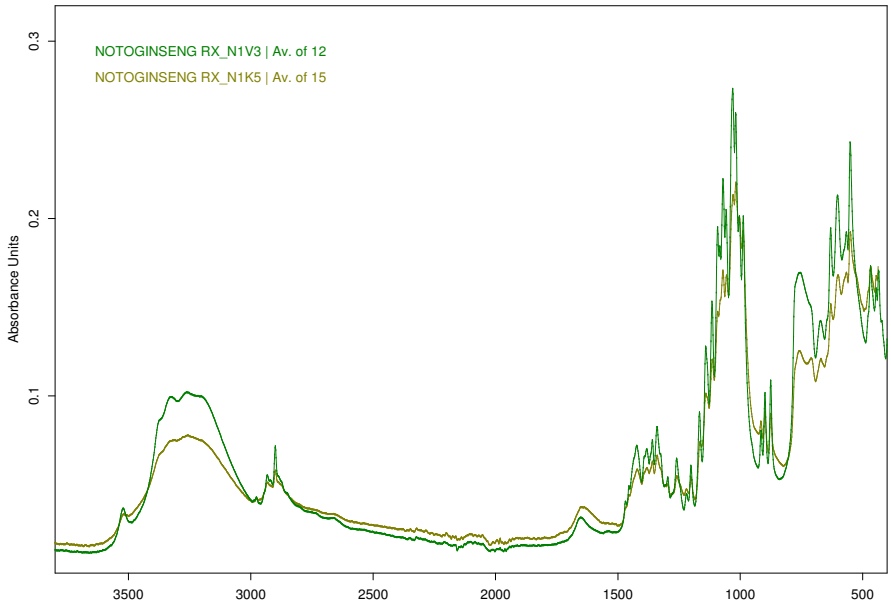


Abb. 11: *Extraktgranulat und Rohextrakt von Notoginseng Radix.*

5.1.3 Clusteranalyse

Die Auswertung mittels Clusteranalyse mithilfe des Ward's Algorithmus erfolgt mit OPUS 6.5, worauf schon in Kapitel 4.3 näher eingegangen wurde.

Die Abbildung 12 zeigt das Dendogramm aller Extraktgranulate mit optimierten Parametern. Vor allem erweist es sich als vorteilhaft, die Berechnung auf drei Wellenlängenbereiche einzuschränken und als Datenvorbehandlung neben der Vektornormierung zusätzlich die erste Ableitung zu wählen. Dabei werden die Spektren gleicher Drogen großteils korrekt klassifiziert. Augenscheinlich weisen die Spektren von Achyranthis bidentatae Radix, Codonopsis Radix und Ophiopogonis Radix geringe spektrale Distanzen auf, sodass diese, wie in Abbildung 12 ersichtlich, innerhalb eines Clusters zugeordnet werden.

Auch die Clusteranalyse der Rohextrakte (Abbildung 13) gruppiert die Spektren zu überwiegend eindeutigen Clustern. Auffallend ist jedoch erneut die Ähnlichkeit von Achyranthis bidentatae Radix, Codonopsis Radix, Ophiopogonis Radix und in diesem Fall auch Atractylodis macrocephalae Rhizoma, wie im Dendogramm zu sehen ist.

In Tabelle in Abbildung 14 werden alle Spektren, die näher an einem Einzelspektrum außerhalb des direkt verknüpften Clusters liegen, als an diesem Cluster selbst, aufgelistet. Diese sind außerdem in den Dendogrammen mit roten Zahlen gekennzeichnet.

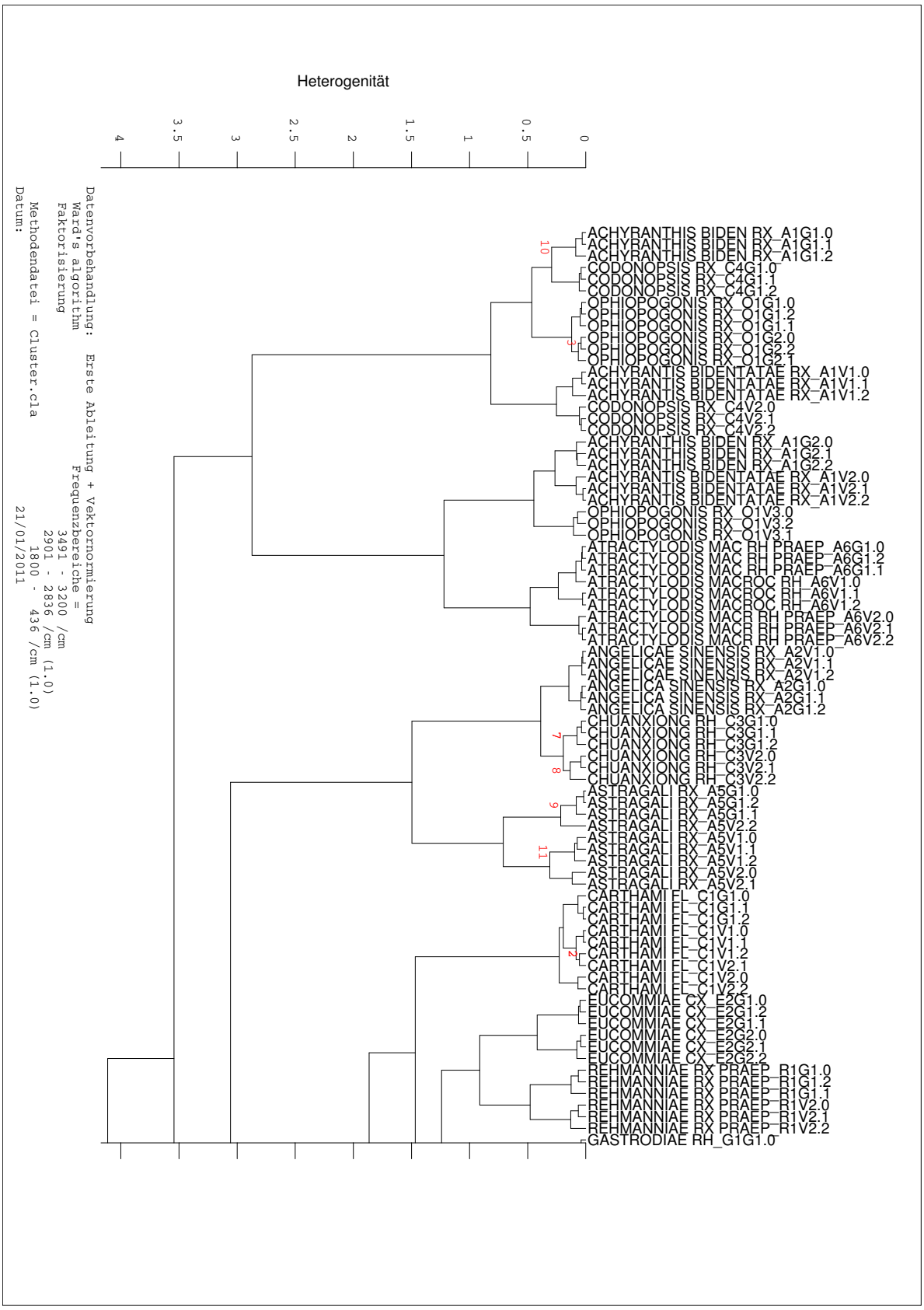
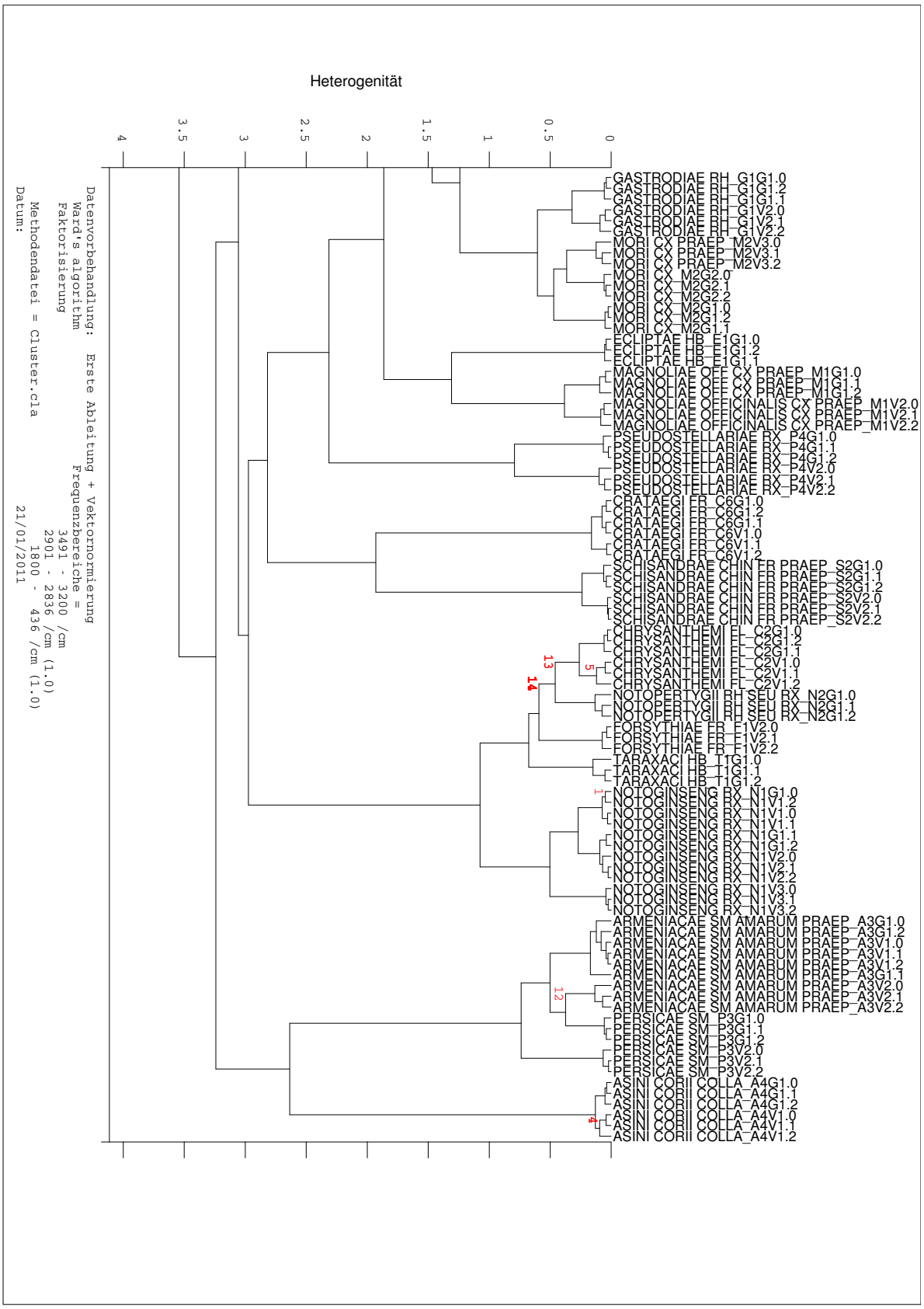
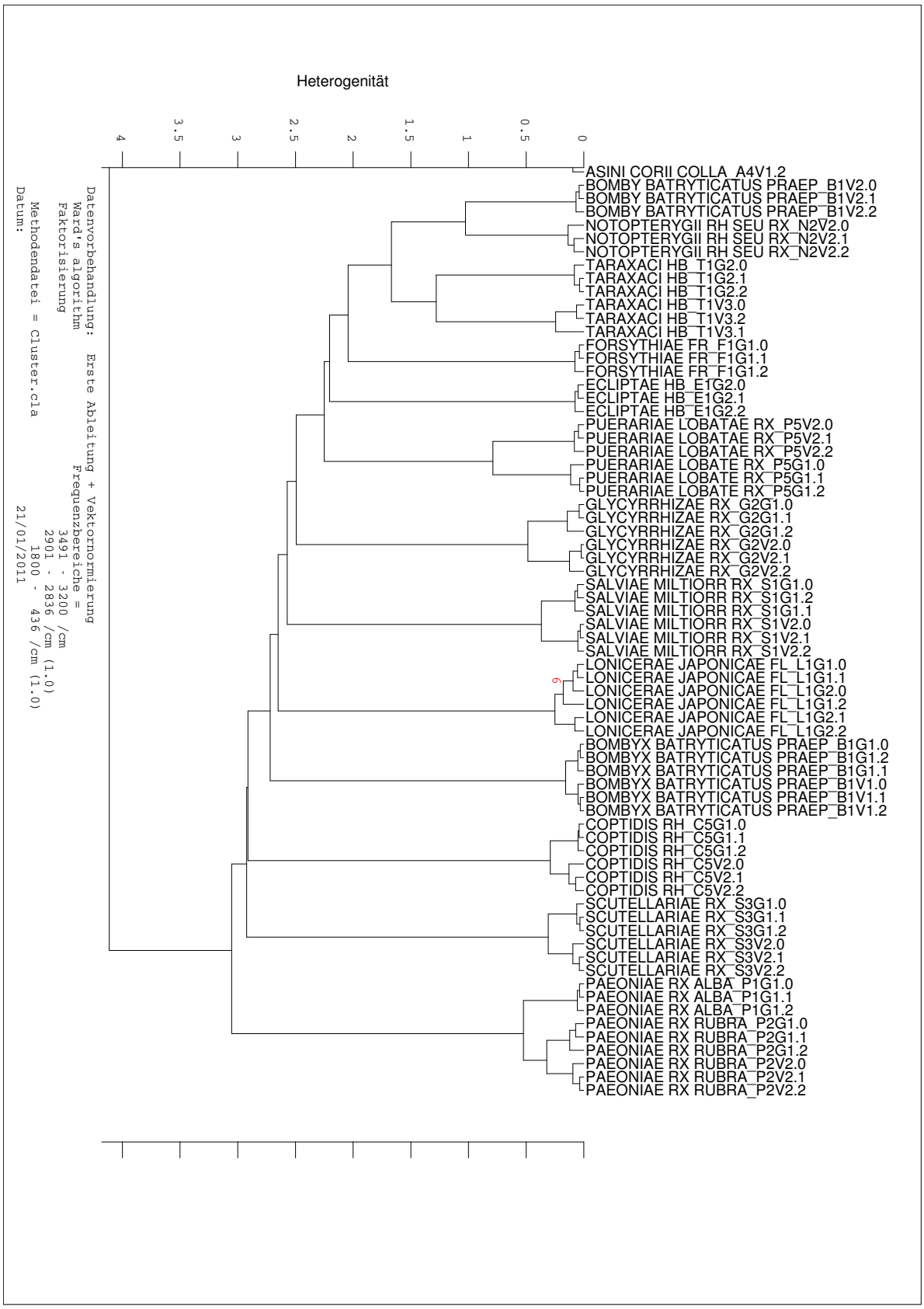


Abb. 12: *ATR-Dendogramm aller Granulate.*



ATR-Dendogramm aller Granulate (Fortsetzung).



ATR-Dendogramm aller Granulate (Fortsetzung).

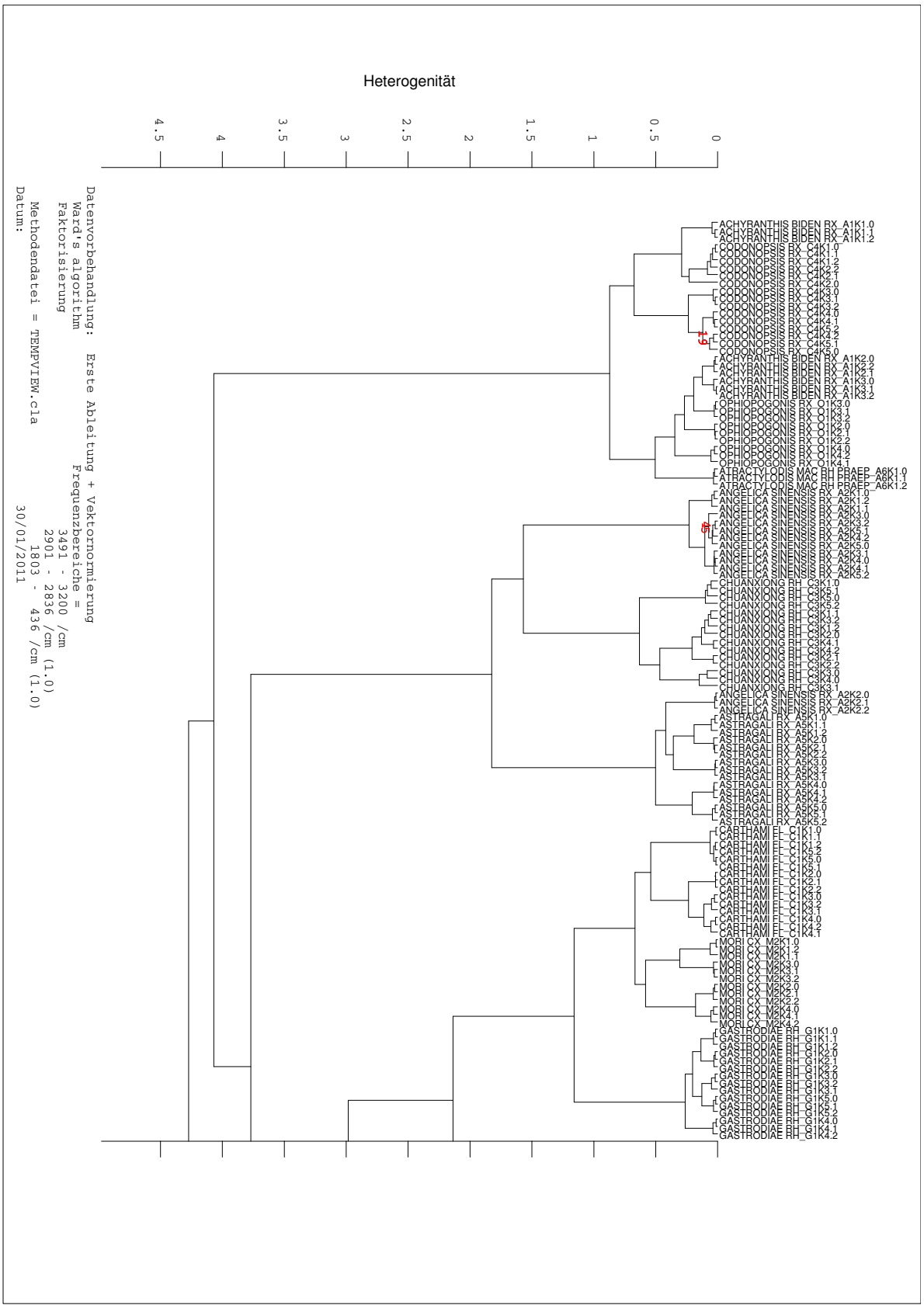
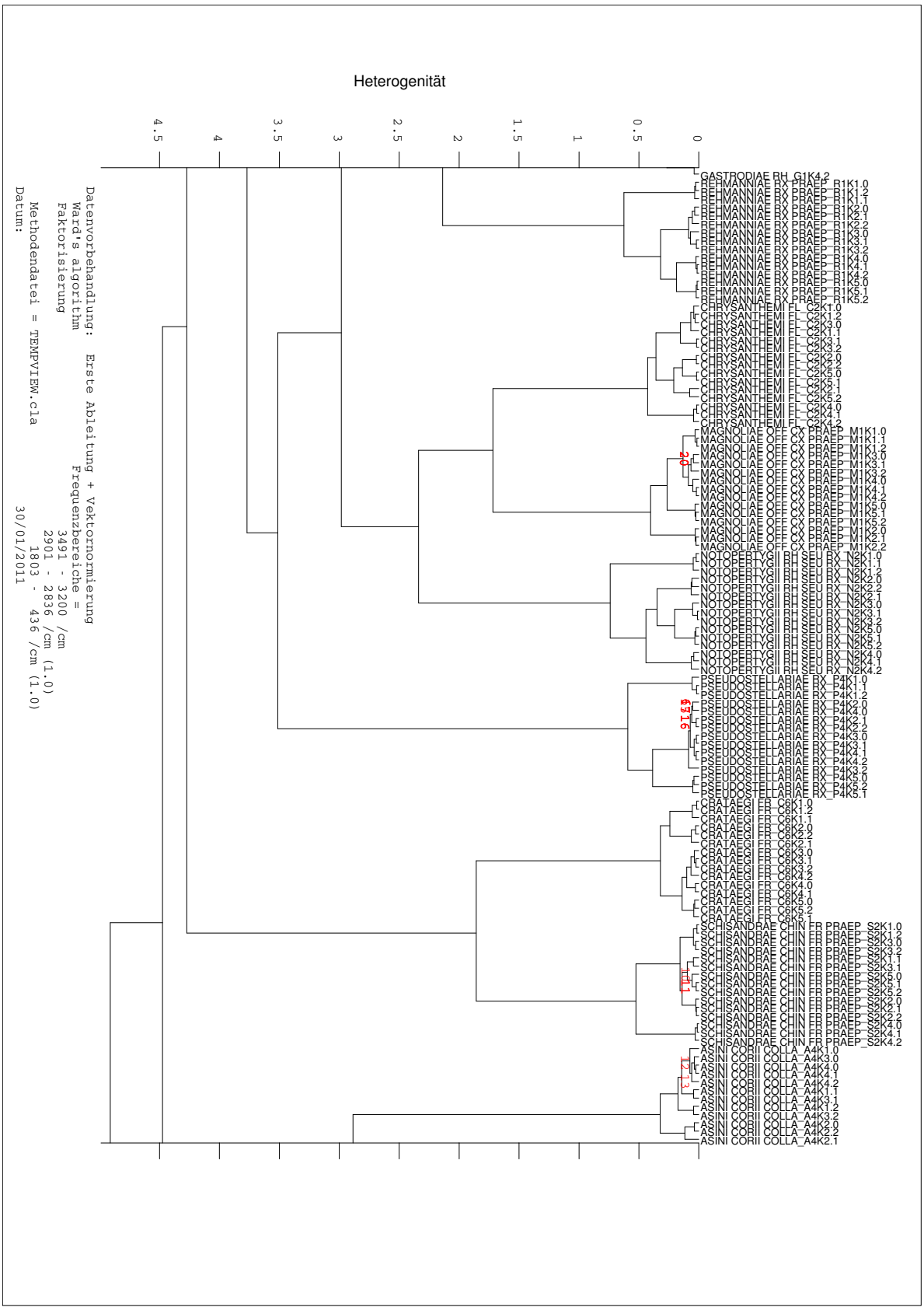
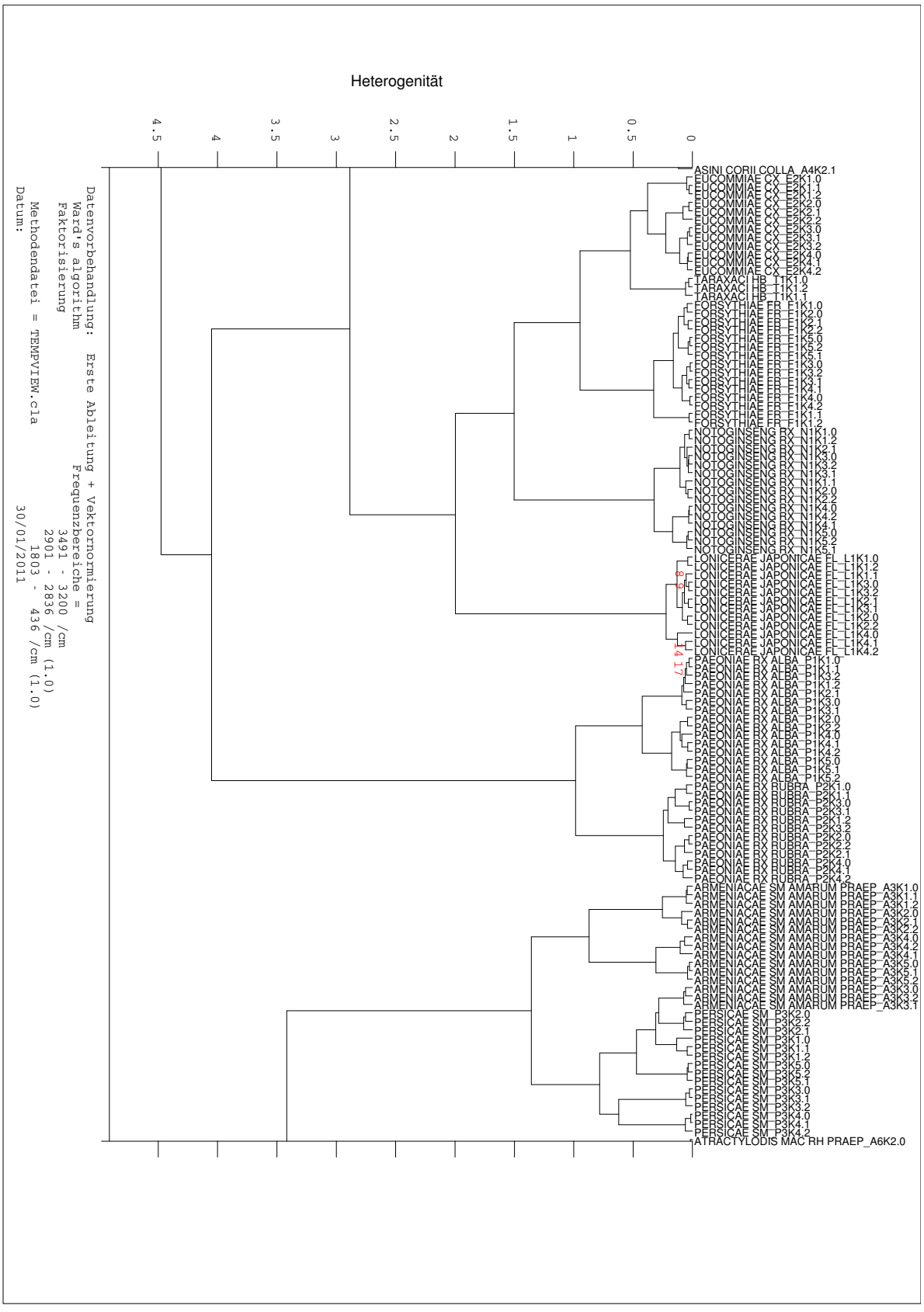


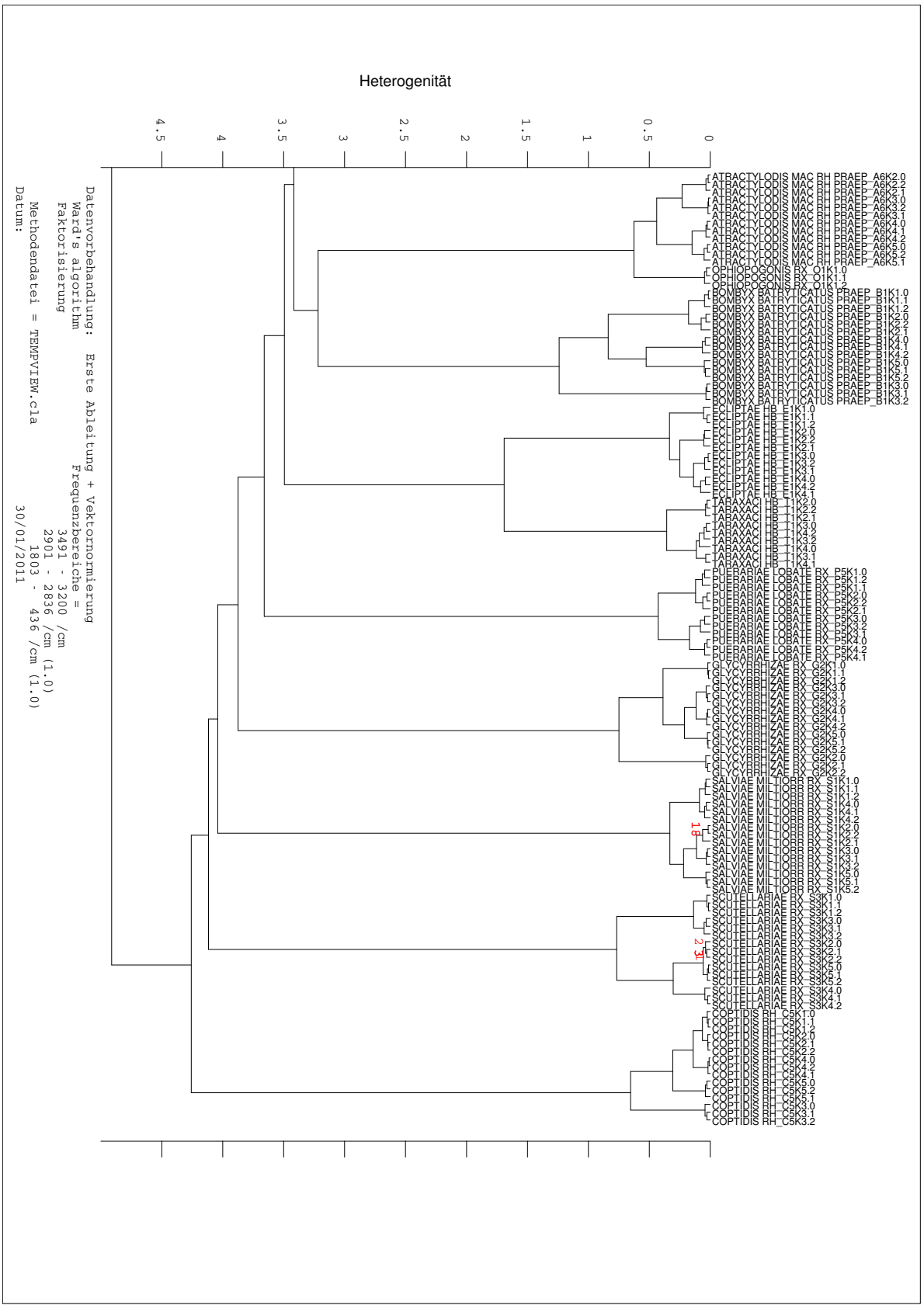
Abb. 13: *ATR-Dendogramm aller Rohextrakte.*



ATR-Dendogramm aller Rohextrakte (Fortsetzung).



ATR-Dendogramm aller Rohextrakte (Fortsetzung).



ATR-Dendogramm aller Rohextrakte (Fortsetzung).

	Spektrum	Im Cluster	Spektrum außerhalb	Orig. Dist.
1	NOTOGINSENG RX_N1G1.0	1	NOTOGINSENG RX_N1V1.1	0.03623564
2	CARTHAMI FL_C1V1.2	2	CARTHAMI FL_C1V1.0	0.04941689
3	CARTHAMI FL_C1V1.2	2	CARTHAMI FL_C1V1.1	0.04338883
4	OPHIOPOGONIS RX_O1G2.2	3	OPHIOPOGONIS RX_O1G1.1	0.04872074
5	ASINI CORII COLLA_A4V1.0	4	ASINI CORII COLLA_A4G1.2	0.06049461
6	ASINI CORII COLLA_A4V1.1	4	ASINI CORII COLLA_A4G1.1	0.06218993
7	ASINI CORII COLLA_A4V1.1	4	ASINI CORII COLLA_A4G1.2	0.04928143
8	CHRYSANTHEMI FL_C2V1.0	5	CHRYSANTHEMI FL_C2G1.0	0.07870992
9	CHRYSANTHEMI FL_C2V1.0	5	CHRYSANTHEMI FL_C2G1.2	0.07419177
10	LONICERAE JAPONICAE FL_	6	LONICERAE JAPONICAE FL_L	0.09367905
11	CHUANXIONG RH_C3G1.0	7	ANGELICA SINENSIS RX_A2G	0.09754843
12	CHUANXIONG RH_C3G1.1	7	ANGELICA SINENSIS RX_A2G	0.09385894
13	CHUANXIONG RH_C3V2.0	8	ANGELICA SINENSIS RX_A2G	0.09674692
14	ASTRAGALI RX_A5G1.1	9	ASTRAGALI RX_A5V1.0	0.14320834
15	ACHYRANTHIS BIDEN RX_A1	10	OPHIOPOGONIS RX_O1G2.2	0.10569269
16	ASTRAGALI RX_A5V1.0	11	ASTRAGALI RX_A5G1.1	0.14320834
17	ARMENIACAE SM AMARUM	12	ARMENIACAE SM AMARUM P	0.10432555
18	CHRYSANTHEMI FL_C2V1.0	13	NOTOGINSENG RX_N1G1.2	0.10802710
19	CHRYSANTHEMI FL_C2V1.0	13	NOTOGINSENG RX_N1V2.0	0.10279081
20	CHRYSANTHEMI FL_C2V1.0	13	NOTOGINSENG RX_N1V2.1	0.11398041
21	CHRYSANTHEMI FL_C2G1.0	14	NOTOGINSENG RX_N1G1.0	0.15998996
22	CHRYSANTHEMI FL_C2G1.0	14	NOTOGINSENG RX_N1G1.1	0.16110075
23	CHRYSANTHEMI FL_C2G1.0	14	NOTOGINSENG RX_N1G1.2	0.14763501
24	CHRYSANTHEMI FL_C2G1.0	14	NOTOGINSENG RX_N1V1.0	0.14771827
25	CHRYSANTHEMI FL_C2G1.0	14	NOTOGINSENG RX_N1V1.1	0.15330184
26	CHRYSANTHEMI FL_C2G1.0	14	NOTOGINSENG RX_N1V2.0	0.14272947
27	CHRYSANTHEMI FL_C2G1.0	14	NOTOGINSENG RX_N1V2.1	0.16535967
28	CHRYSANTHEMI FL_C2G1.0	14	NOTOGINSENG RX_N1V2.2	0.16801318
29	CHRYSANTHEMI FL_C2G1.1	14	NOTOGINSENG RX_N1G1.0	0.14667213
30	CHRYSANTHEMI FL_C2G1.1	14	NOTOGINSENG RX_N1G1.1	0.16043465
31	CHRYSANTHEMI FL_C2G1.1	14	NOTOGINSENG RX_N1G1.2	0.15055673
32	CHRYSANTHEMI FL_C2G1.1	14	NOTOGINSENG RX_N1V1.0	0.14516307
33	CHRYSANTHEMI FL_C2G1.1	14	NOTOGINSENG RX_N1V1.1	0.14693019
34	CHRYSANTHEMI FL_C2G1.1	14	NOTOGINSENG RX_N1V1.2	0.15774890
35	CHRYSANTHEMI FL_C2G1.1	14	NOTOGINSENG RX_N1V2.0	0.14245179
36	CHRYSANTHEMI FL_C2G1.1	14	NOTOGINSENG RX_N1V2.1	0.16434347
37	CHRYSANTHEMI FL_C2G1.1	14	NOTOGINSENG RX_N1V2.2	0.16920757
38	CHRYSANTHEMI FL_C2G1.2	14	NOTOGINSENG RX_N1G1.0	0.16216986
39	CHRYSANTHEMI FL_C2G1.2	14	NOTOGINSENG RX_N1G1.1	0.16450552
40	CHRYSANTHEMI FL_C2G1.2	14	NOTOGINSENG RX_N1G1.2	0.14948438
41	CHRYSANTHEMI FL_C2G1.2	14	NOTOGINSENG RX_N1V1.0	0.15203368
42	CHRYSANTHEMI FL_C2G1.2	14	NOTOGINSENG RX_N1V1.1	0.15476598
43	CHRYSANTHEMI FL_C2G1.2	14	NOTOGINSENG RX_N1V2.0	0.13721179
44	CHRYSANTHEMI FL_C2G1.2	14	NOTOGINSENG RX_N1V2.1	0.16203371
45	CHRYSANTHEMI FL_C2G1.2	14	NOTOGINSENG RX_N1V2.2	0.16759441
46	CHRYSANTHEMI FL_C2V1.0	14	NOTOGINSENG RX_N1G1.0	0.15412294
47	CHRYSANTHEMI FL_C2V1.0	14	NOTOGINSENG RX_N1G1.1	0.12607889
48	CHRYSANTHEMI FL_C2V1.0	14	NOTOGINSENG RX_N1G1.2	0.10802710
49	CHRYSANTHEMI FL_C2V1.0	14	NOTOGINSENG RX_N1V1.0	0.12724051
50	CHRYSANTHEMI FL_C2V1.0	14	NOTOGINSENG RX_N1V1.1	0.13576091

Liste der Granulatspektren.

	Spektrum	Im Cluster	Spektrum außerhalb	Orig. Dist.
1	SCUTELLARIAE RX	1	SCUTELLARIAE RX	0.02971101022994
2	SCUTELLARIAE RX	2	SCUTELLARIAE RX	0.03234225245481
3	SCUTELLARIAE RX	3	SCUTELLARIAE RX	0.02971101022994
4	SCUTELLARIAE RX	3	SCUTELLARIAE RX	0.03331757909705
5	SCUTELLARIAE RX	3	SCUTELLARIAE RX	0.03344262948358
6	ANGELICA SINENSI	4	ANGELICA SINENSI	0.03065218662899
7	ANGELICA SINENSI	4	ANGELICA SINENSI	0.02964057287365
8	ANGELICA SINENSI	4	ANGELICA SINENSI	0.03181261950594
9	ANGELICA SINENSI	5	ANGELICA SINENSI	0.03065218662899
10	ANGELICA SINENSI	5	ANGELICA SINENSI	0.02964057287365
11	ANGELICA SINENSI	5	ANGELICA SINENSI	0.03181261950594
12	PSEUDOSTELLARIA	6	PSEUDOSTELLARIA	0.04464958300075
13	PSEUDOSTELLARIA	6	PSEUDOSTELLARIA	0.05104469868522
14	PSEUDOSTELLARIA	6	PSEUDOSTELLARIA	0.04148143611887
15	PSEUDOSTELLARIA	6	PSEUDOSTELLARIA	0.03653900437317
16	PSEUDOSTELLARIA	7	PSEUDOSTELLARIA	0.04804538160366
17	PSEUDOSTELLARIA	7	PSEUDOSTELLARIA	0.05078833930921
18	PSEUDOSTELLARIA	7	PSEUDOSTELLARIA	0.04879861697044
19	PSEUDOSTELLARIA	7	PSEUDOSTELLARIA	0.04595649841853
20	PSEUDOSTELLARIA	7	PSEUDOSTELLARIA	0.04930881771986
21	LONICERAE JAPONI	8	LONICERAE JAPONI	0.04287852027678
22	LONICERAE JAPONI	9	LONICERAE JAPONI	0.04262406816511
23	SCHISANDRAE CHI	10	SCHISANDRAE CHI	0.04516598709728
24	SCHISANDRAE CHI	11	SCHISANDRAE CHI	0.04264502147518
25	SCHISANDRAE CHI	11	SCHISANDRAE CHI	0.04526146141629
26	SCHISANDRAE CHI	11	SCHISANDRAE CHI	0.04654385936604
27	ASINI CORII COLLA	12	ASINI CORII COLLA	0.04280425497984
28	ASINI CORII COLLA	13	ASINI CORII COLLA	0.0468592576686
29	LONICERAE JAPONI	14	LONICERAE JAPONI	0.05664279778405
30	PSEUDOSTELLARIA	15	PSEUDOSTELLARIA	0.04148143611887
31	PSEUDOSTELLARIA	15	PSEUDOSTELLARIA	0.03653900437317
32	PSEUDOSTELLARIA	16	PSEUDOSTELLARIA	0.03567881066142
33	PSEUDOSTELLARIA	16	PSEUDOSTELLARIA	0.03972297004898
34	PSEUDOSTELLARIA	16	PSEUDOSTELLARIA	0.03667261969792
35	PSEUDOSTELLARIA	16	PSEUDOSTELLARIA	0.04233589907785
36	PSEUDOSTELLARIA	16	PSEUDOSTELLARIA	0.0399783949407
37	PAEONIAE RX ALBA	17	PAEONIAE RX ALBA	0.05004757654805
38	SALVIAE MILTIORR	18	SALVIAE MILTIORR	0.04234963461907
39	SALVIAE MILTIORR	18	SALVIAE MILTIORR	0.03568219415813
40	CODONOPSIS RX_C	19	CODONOPSIS RX_C	0.05279123491326
41	CODONOPSIS RX_C	19	CODONOPSIS RX_C	0.05221246132609
42	CODONOPSIS RX_C	19	CODONOPSIS RX_C	0.04538363022767
43	CODONOPSIS RX_C	19	CODONOPSIS RX_C	0.055341434966
44	CODONOPSIS RX_C	19	CODONOPSIS RX_C	0.04367656909725
45	MAGNOLIAE OFF C	20	MAGNOLIAE OFF C	0.05670126708594
46	MAGNOLIAE OFF C	20	MAGNOLIAE OFF C	0.05170090975474
47	MAGNOLIAE OFF C	20	MAGNOLIAE OFF C	0.05669556754826
48	MAGNOLIAE OFF C	20	MAGNOLIAE OFF C	0.0480235399824
49	MAGNOLIAE OFF C	20	MAGNOLIAE OFF C	0.05328070726542
50	MAGNOLIAE OFF C	20	MAGNOLIAE OFF C	0.05403037719658

Liste der Rohextraktspektren.

Abb. 14: *Liste der Spektren, die näher an einem Einzelspektrum außerhalb des direkt verknüpften Clusters liegen, als an diesem Cluster selbst.*

5.1.4 IDENT Methode

Eine weitere Funktion aus OPUS 6.5 zur Berechnung spektraler Distanzen ist die IDENT Methode. Wie in Kapitel 4.3.3 schon erläutert, dient dieses Softwarepaket zur Identitätsbestimmung von Substanzen anhand ihrer IR-Spektren. Zur Erstellung eines Identitätstests werden vorerst Referenzspektren gemessen und die Spektren gleicher Drogen in Gruppen zugeordnet. Anschließend ist es möglich anhand verschiedenster Parameter deren Ähnlichkeit beziehungsweise Unterschiede zu berechnen. Sind die Gruppen der Referenzspektren nicht eindeutig voneinander unterscheidbar, können diese in einer sogenannten Unterbibliothek zusammengefasst und erneut ausgewertet werden.

Vorerst dienen die Granulatspektren als Referenz zur Erstellung einer IDENT Methode. Die dabei verwendeten Parameter sind im Screenshot (Abbildung 15) ersichtlich, wobei hauptsächlich aufgrund der drei empirisch ermittelten Wellenlängenbereiche eine ausreichende Trennung der verschiedenen Gruppen erfolgt. Wie schon bei der Clusteranalyse wird neben der Vektornormierung die erste Ableitung als Datenvorbehandlung gewählt. Nach der Berechnung anhand dieser Parameter können 211 von 237 Spektren eindeutig zugeordnet werden. Im Bericht des Identitätstests (Abbildung 16) werden nochmals alle Parameter, sowie die nicht eindeutig identifizierbaren Spektren, aufgelistet.

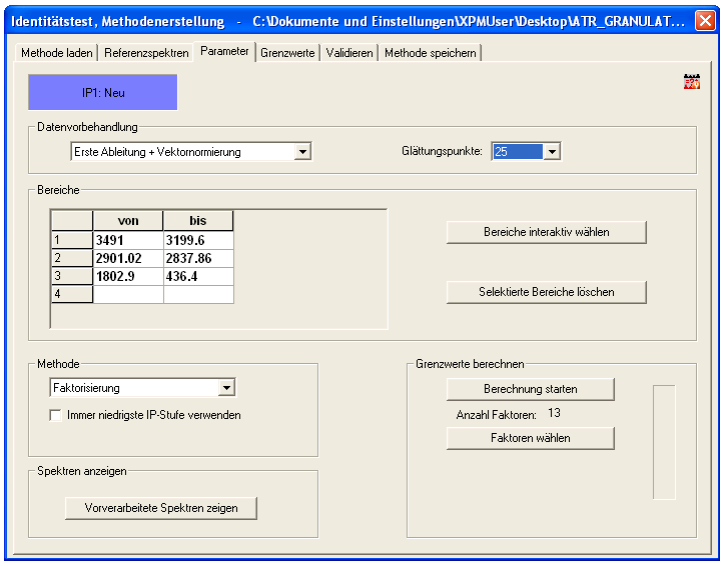


Abb. 15: *Identitätstest, Methodenerstellung der Granulatspektren.*

Des Weiteren überschneiden sich laut Validierungsreport acht Gruppen. Bei genauerer Betrachtung dieser Spektren, zeigen sich dennoch im Wellenlängenbereich zwischen 1800 cm^{-1} und 1000 cm^{-1}, welcher in Abbildung 17 vergrößert dargestellt ist, deutliche Unterschiede. Um die Gruppen eindeutig zu trennen, werden alle Referenzspektren in eine Unterbibliothek zusammengefasst und erneut berechnet. Die gewählten Parameter dazu sind aus Abbildung 18 zu entnehmen.

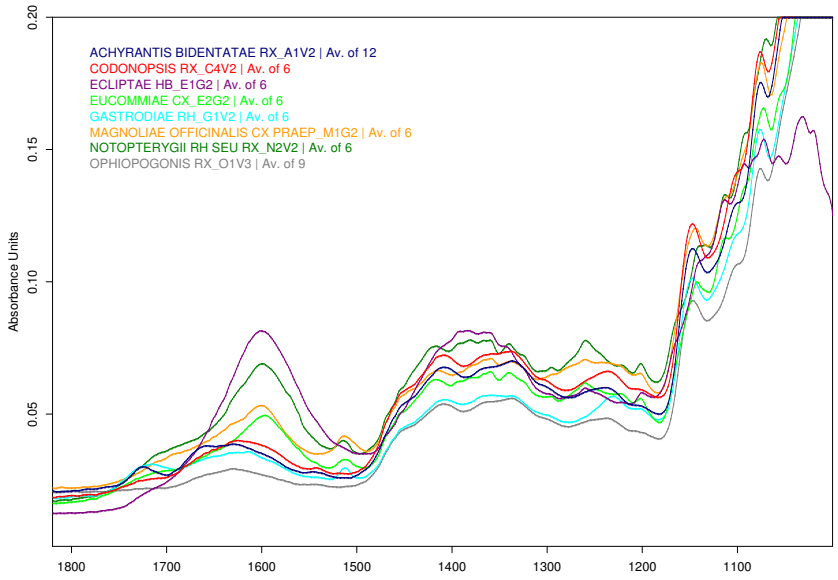


Abb. 17: *Mittelwertspektren der acht Gruppen, die in eine Unterbibliothek zusammengefasst werden.*

IDENTGuV1_Neu.V01.0
Validation Report
==========

File name: IDENTGuV1.FAA
Path: C:\Dokumente und Einstellungen\XPMUser\Desktop\ATR_GRANULATE
Stored (date; time): 19/01/2011; 22:00:48
Operator name: Default
Library: Neu
Always use lowest IP level: No

Parameters of library Neu:
Algorithm: Factorization, 13 Factors (1,2,3,4,5,6,7,8,12,14,15,17,25)
Vector normalized spectra: Yes
From: 3490.98
to: 3199.59
From: 2901.02
to: 2837.86
From: 1802.91
to: 436.373
Order of Internal Derivative: 1
Smoothing Points for Internal Derivative: 25

Eigen-Values (not used ones are set to <0):
27.4139
2.81526
1.54131
0.614127
0.391846
0.239759
0.203887
0.155125
-0.123422
-0.102364
-0.0772065
0.0660819
-0.0509657
0.0404659
0.0320967
-0.0289297
0.0205283
-0.0185349
-0.0147982
-0.0129114
-0.00826185
-0.00617754
-0.00464773
-0.00375215
0.00260757
-0.00203517
-0.00183188
-0.00176645
-0.00156166
-0.00113291
-0.00104596
-0.000739204
-0.000577135
-0.000312346

Check Original Spectra
==========

Spectra from the following groups can be confused with other groups in the

current library.
Groups which should be assigned to a new common sub-library are listed together:

Group Name
ACHYRANT
CHUANXIO
CODONOPS
GASTRODI
OPHIOPOG

Group Name
ECLIPTAE
TARAXACI

Group Name
EUCOMMIA
MORI CX

Group Name
FORSYTHI
MAGNOLIA
NOTOPERT

****
****

Details:

Group Name	Confused (Distance)	With (Threshold)
ACHYRANT	ACHYRANTHIS BIDEN RX_A1G1.0 (0.229462)	CODONOPS (0.235405)
	ACHYRANTHIS BIDEN RX_A1G1.1 (0.223940)	CODONOPS (0.235405)
	ACHYRANTIS BIDENTATAE RX_A1V1.0 (0.122506)	CODONOPS (0.235405)
	ACHYRANTIS BIDENTATAE RX_A1V1.1 (0.106511)	CODONOPS (0.235405)
	ACHYRANTIS BIDENTATAE RX_A1V1.2 (0.130317)	CODONOPS (0.235405)
CODONOPS	CODONOPSIS RX_C4G1.0 (0.233712)	ACHYRANT (0.291649)
	CODONOPSIS RX_C4G1.1 (0.183035)	ACHYRANT (0.291649)
	CODONOPSIS RX_C4G1.2	ACHYRANT

```
                    (    0.225995)          (0.291649)
                 CODONOPSIS RX_C4V2.2   OPHIOPOG
                    (    0.258670)          (0.268925)
ECLIPTAE         ECLIPTAE HB_E1G1.0     TARAXACI
                    (    0.446318)          (0.594287)
                 ECLIPTAE HB_E1G1.1     TARAXACI
                    (    0.450543)          (0.594287)
                 ECLIPTAE HB_E1G1.2     TARAXACI
                    (    0.451289)          (0.594287)
EUCOMMIA         EUCOMMIAE CX_E2G1.2    MORI CX
                    (    0.279650)          (0.308046)
                 EUCOMMIAE CX_E2G2.0    MORI CX
                    (    0.267859)          (0.308046)
                 EUCOMMIAE CX_E2G2.1    MORI CX
                    (    0.268291)          (0.308046)
                 EUCOMMIAE CX_E2G2.2    MORI CX
                    (    0.226998)          (0.308046)
GASTRODI         GASTRODIAE RH_G1G1.1   ACHYRANT
                    (    0.193329)          (0.291649)
                 GASTRODIAE RH_G1G1.2   OPHIOPOG
                    (    0.263452)          (0.268925)
                                        ACHYRANT
                    (    0.273356)          (0.291649)
MAGNOLIA         MAGNOLIAE OFFICINALIS  FORSYTHI
                  CX PRAEP_M1V2.0
                    (    0.489395)          (0.538956)
                 MAGNOLIAE OFFICINALIS  FORSYTHI
                  CX PRAEP_M1V2.1
                    (    0.426925)          (0.538956)
                 MAGNOLIAE OFFICINALIS  FORSYTHI
                  CX PRAEP_M1V2.2
                    (    0.445707)          (0.538956)
NOTOPERT         NOTOPERTYGII RH SEU R  FORSYTHI
                 X_N2G1.0
                    (    0.490627)          (0.538956)
                 NOTOPERTYGII RH SEU R  FORSYTHI
                 X_N2G1.1
                    (    0.501470)          (0.538956)
                 NOTOPERTYGII RH SEU R  FORSYTHI
                 X_N2G1.2
                    (    0.486942)          (0.538956)
OPHIOPOG         OPHIOPOGONIS RX_O1G2.  CODONOPS
                 2
                    (    0.159336)          (0.235405)
                                        ACHYRANT
                    (    0.270045)          (0.291649)
                 OPHIOPOGONIS RX_O1V3.  CHUANXIO
                 2
                    (    0.156909)          (0.178422)

*****************************************************************************
*****************************************************************************


Summary:
--------
Original Spectra, which can be confused with other references:   26 of 237
Original Spectra, which can be uniquely identified:   211 of 237
From following Groups, all Original Spectra can be uniquely identified:
 ANGELICA
 ARMENIAC
 ASINI CO
 ASTRAGAL
 ATRACTYL
 BOMBY BA
 CARTHAMI
 CHRYSANT
```

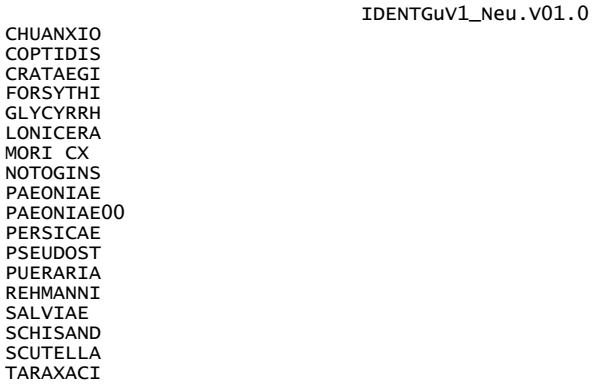
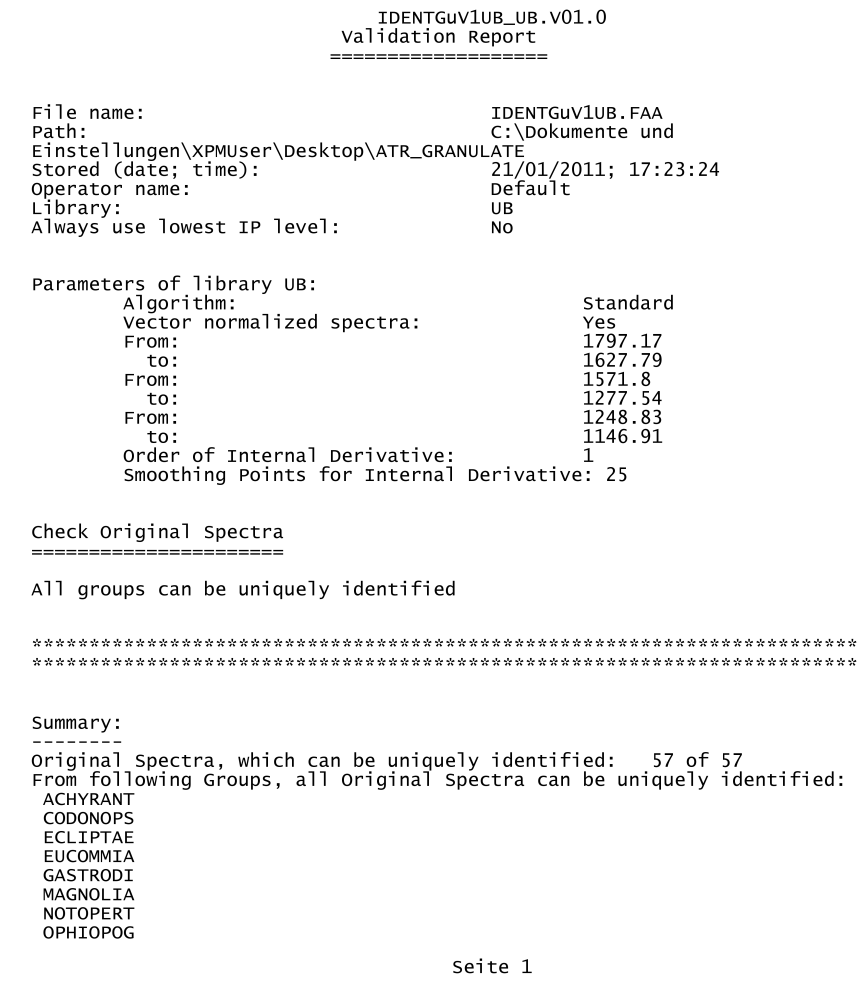


Abb. 16: *Bericht des Identitätstests der ATR-Granulatspektren.*



```
                              IDENTGuV1UB_UB.V01.0
                            Validation Report
                           ====================

File name:                                IDENTGuV1UB.FAA
Path:                                     C:\Dokumente und
Einstellungen\XPMUser\Desktop\ATR_GRANULATE
Stored (date; time):                      21/01/2011; 17:23:24
Operator name:                            Default
Library:                                  UB
Always use lowest IP level:               No


Parameters of library UB:
        Algorithm:                                  Standard
        Vector normalized spectra:                  Yes
        From:                                       1797.17
          to:                                       1627.79
        From:                                       1571.8
          to:                                       1277.54
        From:                                       1248.83
          to:                                       1146.91
        Order of Internal Derivative:               1
        Smoothing Points for Internal Derivative: 25


Check Original Spectra
======================

All groups can be uniquely identified


*****************************************************************************
*****************************************************************************


Summary:
--------
Original Spectra, which can be uniquely identified:   57 of 57
From following Groups, all Original Spectra can be uniquely identified:
 ACHYRANT
 CODONOPS
 ECLIPTAE
 EUCOMMIA
 GASTRODI
 MAGNOLIA
 NOTOPERT
 OPHIOPOG

                                      Seite 1
```

Abb. 18: *Bericht der Unterbibliothek des Identitätstests der ATR-Granulatspektren.*

Ferner wird mit den Spektren der Rohextrakte eine weitere IDENT Methode erstellt. Wie in Abbildung 19 ersichtlich, stellt es sich hierfür als Vorteil heraus, die Berechnung über den gesamten Wellenlängenbereich durchzuführen. Jedoch werden 88 von 477 Spektren aus 15 Gruppen nicht eindeutig zugeordnet, wie aus dem Validierungsbericht (Abbildung 21) zu entnehmen ist.

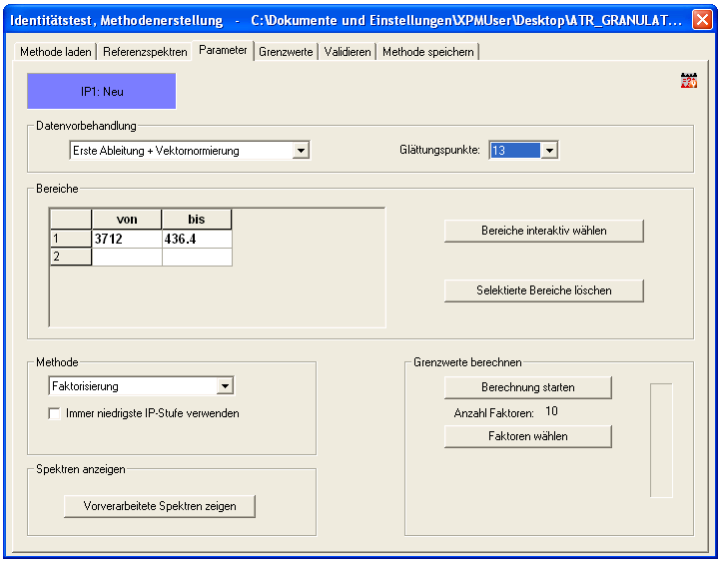


Abb. 19: *Identitätstest, Methodenerstellung der Rohextraktspektren.*

Nach erneuter Methodenerstellung unter Berücksichtigung der 15 Gruppen, welche erneut in eine Unterbibliothek eingetragen werden, können schließlich 13 (Abbildung 22) exakt unterschieden werden. Abbildung 20 zeigt die Mittelwertspektren der Gruppen, deren spektrale Distanzen weiterhin zu gering sind, um diese voneinander zu trennen.

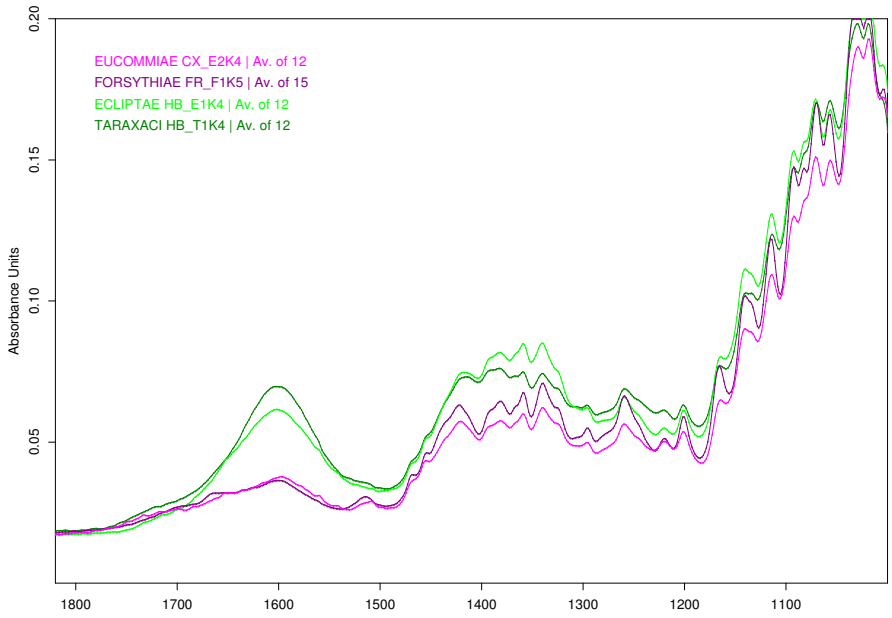


Abb. 20: *Mittelwertspektren der Gruppen, welche nicht eindeutig getrennt werden können.*

IDENTVorst_Neu.V00.0
Validation Report
==========

File name: IDENTVorst.FAA
Path: C:\Dokumente und Einstellungen\XPMUser\Desktop\ATR_GRANULATE_Vorstufen
Stored (date; time): 21/01/2011; 17:48:25
Operator name: Default
Library: Neu
Always use lowest IP level: No

Parameters of library Neu:
Algorithm: Factorization, 10 Factors (2,3,5,6,7,8,10,15,17,27)
Vector normalized spectra: Yes
From: 3712.04
to: 436.373
Order of Internal Derivative: 1
Smoothing Points for Internal Derivative: 13

Eigen-Values (not used ones are set to <0):
-25.5885
4.50364
1.29311
-0.80741
0.390941
0.268936
0.220272
0.186338
-0.156261
0.119946
-0.0763904
-0.0659687
-0.0482735
-0.0434581
0.0396427
-0.0280139
0.0244897
-0.0223811
-0.0210368
-0.0152649
-0.0123669
-0.0104423
-0.00772077
-0.00700161
-0.00627447
-0.00583748
0.00545996
-0.0050416
-0.0046597
-0.00363847
-0.00320598
-0.00298708
-0.00268972
-0.00240301

Check Original Spectra
==========

Spectra from the following groups can be confused with other groups in the current library.
Groups which should be assigned to a new common sub-library are listed together:

```
------------------------------------------------------------------------------
-------------------------
Group Name
------------------------------------------------------------------------------
-------------------------
ACHYRANT
ATRACTYL
OPHIOPOG

------------------------------------------------------------------------------
-------------------------
Group Name
------------------------------------------------------------------------------
-------------------------
ASINI CO
EUCOMMIA
FORSYTHI
NOTOGINS

------------------------------------------------------------------------------
-------------------------
Group Name
------------------------------------------------------------------------------
-------------------------
ARMENIAC
PERSICAE

------------------------------------------------------------------------------
-------------------------
Group Name
------------------------------------------------------------------------------
-------------------------
ANGELICA
ASTRAGAL
CARTHAMI
CHRYSANT
CHUANXIO
CRATAEGI
GLYCYRRH
MORI CX_
NOTOPERT

------------------------------------------------------------------------------
-------------------------
Group Name
------------------------------------------------------------------------------
-------------------------
ECLIPTAE
TARAXACI

******************************************************************************
******************************************************************************

Details:
------------------------------------------------------------------------
Group Name             Confused               With
                          (Distance)             (Threshold)
------------------------------------------------------------------------
ACHYRANT               ACHYRANTHIS BIDEN RX_  OPHIOPOG
                       A1K2.1
                          (    0.264062)          (0.294834)
                       ACHYRANTHIS BIDEN RX_  OPHIOPOG
                       A1K2.2
                          (    0.240073)          (0.294834)
                       ACHYRANTHIS BIDEN RX_  OPHIOPOG
                       A1K3.1
                          (    0.204689)          (0.294834)
                       ACHYRANTHIS BIDEN RX_  OPHIOPOG
```

	A1K3.2	
	(0.284508)	(0.294834)
ANGELICA	ANGELICA SINENSIS RX_	CHUANXIO
	A2K1.0	
	(0.328434)	(0.418692)
	ANGELICA SINENSIS RX_	CHUANXIO
	A2K1.1	
	(0.318390)	(0.418692)
	ANGELICA SINENSIS RX_	CHUANXIO
	A2K1.2	
	(0.303772)	(0.418692)
	ANGELICA SINENSIS RX_	ASTRAGAL
	A2K2.0	
	(0.332317)	(0.339839)
		CHUANXIO
	(0.350507)	(0.418692)
	ANGELICA SINENSIS RX_	CHUANXIO
	A2K2.1	
	(0.351719)	(0.418692)
	ANGELICA SINENSIS RX_	CHUANXIO
	A2K2.2	
	(0.322770)	(0.418692)
ARMENIAC	ARMENIACAE SM AMARUM	PERSICAE
	PRAEP_A3K3.0	
	(0.526197)	(0.609041)
	ARMENIACAE SM AMARUM	PERSICAE
	PRAEP_A3K3.1	
	(0.597992)	(0.609041)
	ARMENIACAE SM AMARUM	PERSICAE
	PRAEP_A3K3.2	
	(0.596936)	(0.609041)
ATRACTYL	ATRACTYLODIS MAC RH P	OPHIOPOG
	RAEP_A6K1.0	
	(0.270387)	(0.294834)
CARTHAMI	CARTHAMI FL_C1K1.0	CHRYSANT
	(0.340651)	(0.364592)
	CARTHAMI FL_C1K1.1	CHRYSANT
	(0.335063)	(0.364592)
	CARTHAMI FL_C1K1.2	CHRYSANT
	(0.305167)	(0.364592)
	CARTHAMI FL_C1K2.0	CHRYSANT
	(0.317152)	(0.364592)
	CARTHAMI FL_C1K2.1	CHRYSANT
	(0.307764)	(0.364592)
	CARTHAMI FL_C1K2.2	CHRYSANT
	(0.303844)	(0.364592)
	CARTHAMI FL_C1K3.0	CHRYSANT
	(0.300485)	(0.364592)
	CARTHAMI FL_C1K3.1	CHRYSANT
	(0.306760)	(0.364592)
	CARTHAMI FL_C1K3.2	CHRYSANT
	(0.291959)	(0.364592)
	CARTHAMI FL_C1K4.0	CHRYSANT
	(0.300955)	(0.364592)
	CARTHAMI FL_C1K4.1	CHRYSANT
	(0.288802)	(0.364592)
	CARTHAMI FL_C1K4.2	CHRYSANT
	(0.291133)	(0.364592)
	CARTHAMI FL_C1K5.0	CHRYSANT
	(0.292069)	(0.364592)
	CARTHAMI FL_C1K5.1	CHRYSANT
	(0.294704)	(0.364592)
	CARTHAMI FL_C1K5.2	CHRYSANT
	(0.289155)	(0.364592)
CHUANXIO	CHUANXIONG RH_C3K2.0	ANGELICA
	(0.231970)	(0.270663)
	CHUANXIONG RH_C3K5.0	NOTOPERT
	(0.416998)	(0.424504)

	CHUANXIONG RH_C3K5.1	NOTOPERT
	(0.397800)	(0.424504)
	CHUANXIONG RH_C3K5.2	NOTOPERT
	(0.418757)	(0.424504)
CRATAEGI	CRATAEGI FR_C6K1.0	CHUANXIO
	(0.414016)	(0.418692)
ECLIPTAE	ECLIPTAE HB_E1K3.1	TARAXACI
	(0.303247)	(0.319666)
	ECLIPTAE HB_E1K4.2	TARAXACI
	(0.220283)	(0.319666)
EUCOMMIA	EUCOMMIAE CX_E2K2.0	NOTOGINS
	(0.173616)	(0.197910)
	EUCOMMIAE CX_E2K2.1	NOTOGINS
	(0.163139)	(0.197910)
	EUCOMMIAE CX_E2K2.2	NOTOGINS
	(0.119114)	(0.197910)
	EUCOMMIAE CX_E2K3.0	NOTOGINS
	(0.153941)	(0.197910)
	EUCOMMIAE CX_E2K3.1	NOTOGINS
	(0.143251)	(0.197910)
		ASINI CO
	(0.258464)	(0.269783)
	EUCOMMIAE CX_E2K4.0	NOTOGINS
	(0.130153)	(0.197910)
		ASINI CO
	(0.243886)	(0.269783)
	EUCOMMIAE CX_E2K4.1	NOTOGINS
	(0.157273)	(0.197910)
	EUCOMMIAE CX_E2K4.2	NOTOGINS
	(0.120345)	(0.197910)
		ASINI CO
	(0.256473)	(0.269783)
FORSYTHI	FORSYTHIAE FR_F1K2.0	ASINI CO
	(0.255221)	(0.269783)
	FORSYTHIAE FR_F1K4.1	ASINI CO
	(0.268699)	(0.269783)
	FORSYTHIAE FR_F1K5.1	ASINI CO
	(0.263599)	(0.269783)
GLYCYRRH	GLYCYRRHIZAE RX_G2K5. 0	NOTOPERT
	(0.417519)	(0.424504)
	GLYCYRRHIZAE RX_G2K5. 2	NOTOPERT
	(0.396209)	(0.424504)
MORI CX_	MORI CX_M2K1.0	CHRYSANT
	(0.292452)	(0.364592)
		CHUANXIO
	(0.339875)	(0.418692)
	MORI CX_M2K1.1	CHRYSANT
	(0.331720)	(0.364592)
		CHUANXIO
	(0.410072)	(0.418692)
	MORI CX_M2K1.2	CHRYSANT
	(0.290578)	(0.364592)
		CHUANXIO
	(0.344690)	(0.418692)
	MORI CX_M2K2.0	CHRYSANT
	(0.325071)	(0.364592)
		CHUANXIO
	(0.373336)	(0.418692)
	MORI CX_M2K2.1	CHRYSANT
	(0.294137)	(0.364592)
		CHUANXIO
	(0.410406)	(0.418692)
	MORI CX_M2K2.2	CHRYSANT
	(0.299356)	(0.364592)
		CHUANXIO
	(0.395561)	(0.418692)

	MORI CX_M2K3.0	CHRYSANT
	(0.197301)	(0.364592)
		CHUANXIO
	(0.394131)	(0.418692)
	MORI CX_M2K3.1	CHRYSANT
	(0.196760)	(0.364592)
		CHUANXIO
	(0.401635)	(0.418692)
	MORI CX_M2K3.2	CHRYSANT
	(0.227555)	(0.364592)
	MORI CX_M2K4.0	CHRYSANT
	(0.288277)	(0.364592)
		CHUANXIO
	(0.414264)	(0.418692)
	MORI CX_M2K4.1	CHRYSANT
	(0.282466)	(0.364592)
		CHUANXIO
	(0.412971)	(0.418692)
	MORI CX_M2K4.2	CHRYSANT
	(0.267091)	(0.364592)
NOTOGINS	NOTOGINSENG RX_N1K1.0	EUCOMMIA
	(0.159088)	(0.188436)
		ASINI CO
	(0.235115)	(0.269783)
	NOTOGINSENG RX_N1K1.1	ASINI CO
	(0.218090)	(0.269783)
	NOTOGINSENG RX_N1K1.2	EUCOMMIA
	(0.184830)	(0.188436)
		ASINI CO
	(0.205856)	(0.269783)
	NOTOGINSENG RX_N1K2.0	EUCOMMIA
	(0.173095)	(0.188436)
		ASINI CO
	(0.242167)	(0.269783)
	NOTOGINSENG RX_N1K2.1	EUCOMMIA
	(0.142479)	(0.188436)
		ASINI CO
	(0.211018)	(0.269783)
	NOTOGINSENG RX_N1K2.2	EUCOMMIA
	(0.170897)	(0.188436)
		ASINI CO
	(0.223569)	(0.269783)
	NOTOGINSENG RX_N1K3.0	EUCOMMIA
	(0.157061)	(0.188436)
	NOTOGINSENG RX_N1K3.1	EUCOMMIA
	(0.169674)	(0.188436)
		ASINI CO
	(0.244213)	(0.269783)
	NOTOGINSENG RX_N1K3.2	EUCOMMIA
	(0.152713)	(0.188436)
	NOTOGINSENG RX_N1K4.0	EUCOMMIA
	(0.175654)	(0.188436)
	NOTOGINSENG RX_N1K4.1	ASINI CO
	(0.251367)	(0.269783)
	NOTOGINSENG RX_N1K4.2	EUCOMMIA
	(0.163197)	(0.188436)
		ASINI CO
	(0.245019)	(0.269783)
	NOTOGINSENG RX_N1K5.0	EUCOMMIA
	(0.146164)	(0.188436)
	NOTOGINSENG RX_N1K5.1	EUCOMMIA
	(0.137949)	(0.188436)
		ASINI CO
	(0.243350)	(0.269783)
	NOTOGINSENG RX_N1K5.2	EUCOMMIA
	(0.121760)	(0.188436)
		ASINI CO
	(0.216739)	(0.269783)

```
                        IDENTVorst_Neu.V00.0
OPHIOPOG                OPHIOPOGONIS RX_01K1.  ATRACTYL
                        1
                           (    0.427680)          (0.454771)
                        OPHIOPOGONIS RX_01K1.  ATRACTYL
                        2
                           (    0.452701)          (0.454771)
                        OPHIOPOGONIS RX_01K2.  ACHYRANT
                        0
                           (    0.206575)          (0.213173)
                                               ATRACTYL
                           (    0.432819)          (0.454771)
                        OPHIOPOGONIS RX_01K2.  ATRACTYL
                        1
                           (    0.435319)          (0.454771)
                        OPHIOPOGONIS RX_01K2.  ATRACTYL
                        2
                           (    0.446549)          (0.454771)
                        OPHIOPOGONIS RX_01K3.  ATRACTYL
                        0
                           (    0.447888)          (0.454771)
                        OPHIOPOGONIS RX_01K3.  ACHYRANT
                        1
                           (    0.205380)          (0.213173)
                        OPHIOPOGONIS RX_01K4.  ATRACTYL
                        0
                           (    0.407826)          (0.454771)
                        OPHIOPOGONIS RX_01K4.  ATRACTYL
                        1
                           (    0.412831)          (0.454771)
                        OPHIOPOGONIS RX_01K4.  ATRACTYL
                        2
                           (    0.451055)          (0.454771)
TARAXACI                TARAXACI HB_T1K1.0     ECLIPTAE
                           (    0.241584)          (0.296618)
                        TARAXACI HB_T1K1.1     ECLIPTAE
                           (    0.261147)          (0.296618)

*****************************************************************************
*****************************************************************************


Summary:
--------
Original Spectra, which can be confused with other references:   88 of 477
Original Spectra, which can be uniquely identified:   389 of 477
From following Groups, all Original Spectra can be uniquely identified:
 ASINI CO
 ASTRAGAL
 BOMBYX B
 CHRYSANT
 CODONOPS
 COPTIDIS
 GASTRODI
 LONICERA
 MAGNOLIA
 NOTOPERT
 PAEONIAE
 PAEONIAE00
 PERSICAE
 PSEUDOST
 PUERARIA
 REHMANNI
 SALVIAE
 SCHISAND
 SCUTELLA


                                    Seite 6
```

Abb. 21: *Bericht des Identitätstests der ATR-Rohextraktspektren.*

IDENTVorst_UB15.V02.1
Validation Report
==========

File name: IDENTVorst.FAA
Path: C:\Dokumente und Einstellungen\XPMUser\Desktop\ATR_GRANULATE_Vorstufen
Stored (date; time): 8/02/2011; 22:41:35
Operator name: Default
Library: UB15
Always use lowest IP level: No

Parameters of library UB15:
Algorithm: Standard
Vector normalized spectra: Yes
From: 1791.43
to: 1271.8
Order of Internal Derivative: 1
Smoothing Points for Internal Derivative: 5

Check Original Spectra
==========

Spectra from the following groups can be confused with other groups in the current library.
Groups which should be assigned to a new common sub-library are listed together:

Group Name
EUCOMMIA
FORSYTHI

Group Name
ECLIPTAE
TARAXACI

****
****

Details:

Group Name	Confused (Distance)	With (Threshold)
FORSYTHI	FORSYTHIAE FR_F1K1.2 (0.254218)	EUCOMMIA (0.266953)
TARAXACI	TARAXACI HB_T1K1.0 (0.261586)	ECLIPTAE (0.298604)
	TARAXACI HB_T1K1.2 (0.253336)	ECLIPTAE (0.298604)

****
****

Summary:

IDENTVorst_UB15.V02.1

```
--------
Original Spectra, which can be confused with other references:   3 of 204
Original Spectra, which can be uniquely identified:   201 of 204
From following Groups, all Original Spectra can be uniquely identified:
 ACHYRANT
 ANGELICA
 ARMENIAC
 ATRACTYL
 CARTHAMI
 CHUANXIO
 CRATAEGI
 ECLIPTAE
 EUCOMMIA
 GLYCYRRH
 MORI CX_
 NOTOGINS
 OPHIOPOG
```

Seite 2

Abb. 22: *Bericht des Identitätstests der ATR-Rohextraktspektren, welche in eine Unterbibliothek zusammengefasst werden.*

5.1.5 Diskriminanzanalyse und kanonische Korrelationsanalyse

Alle aufgenommen ATR-Extraktspektren werden nach vorhergehender Peakflächennormierung einer Diskriminanzanalyse unterzogen. Dabei sollen von den gesamten Merkmalen, die Variablen ermittelt werden, welche über hohen Informationsgehalt verfügen und somit eindeutige Gruppenbildung gleicher Drogen, beziehungsweise Trennung verschiedener Drogen, erlauben.

Für diese Analyse werden die 2524 Merkmale nach fünfmaliger schrittweiser Berechnung auf 99 Merkmale reduziert. Wie in der Klassifikationsmatrix, in der Abbildung 23, zu sehen ist, können mit ausschließlich diesen Merkmalen alle Spektren zu eindeutigen Gruppen zugeordnet werden. Weiters sind aus der Tabelle „Multivariate Signifikanztests“ (Abbildung 24) die Merkmale, nach Diskriminationspotential geordnet, zu entnehmen.

Klassifikationsmatrix (ATR_GRANULATE GESAMT - alle_500 Merkmale PPM.sta)
Zeilen: Beobachtete Klassifikationen
Spalten: Prognostizierte Klassifikationen

Klasse	Prozent korrekt	A1 p=0,0293	A2 p=0,0293	A3 p=0,0335	A4 p=0,0251	A5 p=0,0335	A6 p=0,0335	B1 p=0,0335	C1 p=0,0335	C2 p=0,0293
ACHYRANTHIS BIDEN RX_A1	100,00	21,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ANGELICA SINENSIS RX_A2	100,00	0,00	21,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ARMENIACAE SM AMARUM PRAEP_A3	100,00	0,00	0,00	24,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ASINI CORII COLLA_A4	100,00	0,00	0,00	0,00	18,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ASTRAGALI RX_A5	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	24,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ATRACTYLODIS MACR RH PRAEP_A6	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	24,00	0,00	0,00	0,00
BOMBYX BATRYTICATUS PRAEP_B1	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	24,00	0,00	0,00
CARTHAMI FL_C1	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	24,00	0,00
CHRYSANTHEMI FL_C2	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	21,00
CHUANXIONG RH_C3	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CODONOPSIS RX_C4	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
COPTIDIS RH_C5	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CRATAEGI FR_C6	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ECLIPTAE HB_E1	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
EUCOMMIAE CX_E2	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
FORSYTHIAE FR_F1	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
GASTRODIAE RH_G1	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
GLYCYRRHIZAE RX_G2	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
LONICERAE JAPONICAE FL_L1	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MAGNOLIAE OFF CX PRAEP_M1	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MALTODEXTRIN_MKB	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MORI CX_M2	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
NOTOGINSENG RX_N1	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
NOTOPTERYGII RH SEU RX_N2	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
OPHIOPOGONIS RX_O1	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
PAEONIAE RX ALBA_P1	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
PAEONIAE RX RUBRA_P2	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
PERSICAE SM_P3	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
PSEUDOSTELLARIAE RX_P4	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
PUERARIAE LOBATAE RX_P5	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
REHMANNIAE RX PRAEP_R1	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
SALVIAE MILTIORR RX_S1	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
SCHISANDRAE CHIN FR PRAEP_S2	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
SCUTELLARIAE RX_S3	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
TARAXACI HB_T1	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Gesamt	100,00	21,00	21,00	24,00	18,00	24,00	24,00	24,00	24,00	21,00

Abb. 23: *Klassifikationsmatrix.*

C3	C4	C5	C6	E1	E2	F1	G1	G2	L1	M1	MKB	M2	N1
p=0,0293	p=0,0293	p=0,0293	p=0,0293	p=0,0251	p=0,0251	p=0,0293	p=0,0293	p=0,0293	p=0,0251	p=0,0293	p=0,0042	p=0,0293	p=0,0377
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
21,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	21,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	21,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	21,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	18,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	18,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	21,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	21,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	21,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	18,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	21,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	21,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	27,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
21,00	21,00	21,00	21,00	18,00	18,00	21,00	21,00	21,00	18,00	21,00	3,00	21,00	27,00

Klassifikationsmatrix (Fortsetzung).

N2	O1	P1	P2	P3	P4	P5	R1	S1	S2	S3	T1
p=0,0293	p=0,0293	p=0,0251	p=0,0251	p=0,0293	p=0,0293	p=0,0251	p=0,0293	p=0,0293	p=0,0293	p=0,0293	p=0,0293
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
21,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	21,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	18,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	18,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	21,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	21,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	18,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	21,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	21,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	21,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	21,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	21,00
21,00	21,00	18,00	18,00	21,00	21,00	18,00	21,00	21,00	21,00	21,00	21,00

Klassifikationsmatrix (Fortsetzung).

Multivariate Signifikanztests (ATR_GRANULATE GESAMT - alle_500 Merkmale PPM.sta)
Sigmabeschränkte Parametrisierung
Effektive Hypothesen-Dekomposition, nach Diskriminationspotential geordnet

Effekt	Test	Wert	F	Effekt FG	Fehler FG	p
308:937:1728,26598	Wilks	0,485120	18,23017	34	584	0,000000
350:1051:1444,04948	Wilks	0,510686	16,45765	34	584	0,000000
450:1317:818,19901	Wilks	0,539362	14,66941	34	584	0,000000
356:1066:1405,29269	Wilks	0,548947	14,11340	34	584	0,000000
322:986:1613,43103	Wilks	0,561034	13,43927	34	584	0,000000
454:1328:796,66746	Wilks	0,561795	13,39782	34	584	0,000000
311:947:1708,16987	Wilks	0,563877	13,28491	34	584	0,000000
337:1025:1512,95045	Wilks	0,579484	12,46451	34	584	0,000000
307:932:1739,74948	Wilks	0,598014	11,54605	34	584	0,000000
413:1229:1010,54755	Wilks	0,601119	11,39771	34	584	0,000000
427:1264:943,08202	Wilks	0,601216	11,39310	34	584	0,000000
333:1016:1534,48201	Wilks	0,608820	11,03623	34	584	0,000000
462:1347:749,29804	Wilks	0,611876	10,89536	34	584	0,000000
420:1246:977,53250	Wilks	0,612277	10,87695	34	584	0,000000
377:1143:1230,16939	Wilks	0,613062	10,84103	34	584	0,000000
383:1158:1194,28347	Wilks	0,621554	10,45825	34	584	0,000000
458:1337:772,26503	Wilks	0,621563	10,45786	34	584	0,000000
434:1278:908,63153	Wilks	0,622247	10,42749	34	584	0,000000
379:1150:1215,81502	Wilks	0,624679	10,31998	34	584	0,000000
385:1166:1171,31648	Wilks	0,625764	10,27233	34	584	0,000000
317:968:1657,92958	Wilks	0,626494	10,24034	34	584	0,000000
331:1010:1554,57812	Wilks	0,627496	10,19658	34	584	0,000000
390:1178:1142,60774	Wilks	0,641483	9,59970	34	584	0,000000
391:1181:1133,99512	Wilks	0,646079	9,40924	34	584	0,000000
387:1170:1164,13930	Wilks	0,654206	9,07899	34	584	0,000000
407:1215:1047,86891	Wilks	0,658016	8,92695	34	584	0,000000
320:978:1630,65628	Wilks	0,660275	8,83765	34	584	0,000000
469:1363:699,05775	Wilks	0,661578	8,78641	34	584	0,000000
404:1207:1062,22328	Wilks	0,664470	8,67341	34	584	0,000000
361:1083:1363,66502	Wilks	0,669445	8,48131	34	584	0,000000
368:1111:1301,94123	Wilks	0,673677	8,32011	34	584	0,000000
392:1186:1116,76988	Wilks	0,674716	8,28087	34	584	0,000000
354:1058:1423,95337	Wilks	0,675034	8,26885	34	584	0,000000
364:1096:1333,52085	Wilks	0,677216	8,18689	34	584	0,000000
411:1223:1023,46648	Wilks	0,679177	8,11367	34	584	0,000000
494:1467:449,29174	Wilks	0,682072	8,00632	34	584	0,000000
105:326:3236,91013	Wilks	0,682787	7,97994	34	584	0,000000
374:1130:1257,44269	Wilks	0,683609	7,94968	34	584	0,000000
415:1235:999,06406	Wilks	0,683646	7,94834	34	584	0,000000
447:1310:836,85969	Wilks	0,686093	7,85871	34	584	0,000000
304:921:1768,45822	Wilks	0,686229	7,85376	34	584	0,000000
465:1356:716,28299	Wilks	0,687005	7,82549	34	584	0,000000
437:1285:895,71260	Wilks	0,693772	7,58163	34	584	0,000000
444:1305:849,77862	Wilks	0,695474	7,52103	34	584	0,000000
358:1074:1385,19657	Wilks	0,696695	7,47775	34	584	0,000000
313:957:1688,07375	Wilks	0,703578	7,23656	34	584	0,000000
417:1238:990,45144	Wilks	0,706736	7,12749	34	584	0,000000
369:1116:1293,32861	Wilks	0,708134	7,07949	34	584	0,000000

Abb. 24: *Multivariate Signifikanztests.*

372:1128:1264,61988	Wilks	0,708412	7,06998	34	584	0,000000
443:1300:862,69755	Wilks	0,708501	7,06691	34	584	0,000000
362:1089:1350,74609	Wilks	0,712886	6,91781	34	584	0,000000
339:1027:1504,33783	Wilks	0,713728	6,88937	34	584	0,000000
477:1385:640,20484	Wilks	0,721835	6,61908	34	584	0,000000
110:348:3175,18634	Wilks	0,721914	6,61648	34	584	0,000000
365:1101:1324,90822	Wilks	0,723912	6,55084	34	584	0,000000
335:1022:1521,56307	Wilks	0,724418	6,53424	34	584	0,000000
480:1391:614,36698	Wilks	0,725937	6,48464	34	584	0,000000
366:1106:1314,86017	Wilks	0,729575	6,36666	34	584	0,000000
456:1332:785,18396	Wilks	0,729961	6,35419	34	584	0,000000
473:1369:673,21989	Wilks	0,730809	6,32688	34	584	0,000000
371:1123:1276,10337	Wilks	0,733788	6,23149	34	584	0,000000
396:1191:1098,10920	Wilks	0,734119	6,22091	34	584	0,000000
359:1076:1379,45483	Wilks	0,734869	6,19705	34	584	0,000000
328:1006:1568,93249	Wilks	0,736856	6,13401	34	584	0,000000
326:997:1587,59317	Wilks	0,736873	6,13348	34	584	0,000000
457:1335:779,44222	Wilks	0,737240	6,12187	34	584	0,000000
315:961:1676,59026	Wilks	0,739621	6,04686	34	584	0,000000
348:1045:1456,96842	Wilks	0,740183	6,02923	34	584	0,000000
490:1432:509,58009	Wilks	0,742746	5,94916	34	584	0,000000
319:975:1640,70433	Wilks	0,747809	5,79259	34	584	0,000000
422:1254:961,74270	Wilks	0,750319	5,71575	34	584	0,000000
429:1269:930,16309	Wilks	0,751367	5,68382	34	584	0,000000
342:1032:1494,28977	Wilks	0,753371	5,62301	34	584	0,000000
430:1270:924,42134	Wilks	0,754681	5,58343	34	584	0,000000
398:1195:1089,49658	Wilks	0,754841	5,57860	34	584	0,000000
324:991:1601,94754	Wilks	0,754844	5,57852	34	584	0,000000
408:1219:1039,25629	Wilks	0,758528	5,46800	34	584	0,000000
302:912:1798,60239	Wilks	0,762669	5,34506	34	584	0,000000
439:1291:884,22911	Wilks	0,763033	5,33432	34	584	0,000000
440:1294:878,48736	Wilks	0,765624	5,25814	34	584	0,000000
400:1200:1075,14221	Wilks	0,765784	5,25345	34	584	0,000000
464:1352:729,20193	Wilks	0,768868	5,16347	34	584	0,000000
149:456:2913,93683	Wilks	0,770357	5,12031	34	584	0,000000
470:1364:691,88057	Wilks	0,773294	5,03560	34	584	0,000000
314:960:1678,02569	Wilks	0,778961	4,87402	34	584	0,000000
238:726:2265,11937	Wilks	0,779827	4,84952	34	584	0,000000
343:1034:1489,98346	Wilks	0,780022	4,84404	34	584	0,000000
425:1259:954,56551	Wilks	0,782023	4,78768	34	584	0,000000
325:994:1596,20579	Wilks	0,787926	4,62312	34	584	0,000000
486:1408:554,07863	Wilks	0,789189	4,58825	34	584	0,000000
370:1119:1286,15143	Wilks	0,792783	4,48956	34	584	0,000000
22:66:3836,92274	Wilks	0,792784	4,48954	34	584	0,000000
347:1043:1462,71016	Wilks	0,795423	4,41766	34	584	0,000000
299:896:1843,10093	Wilks	0,799024	4,32035	34	584	0,000000
345:1037:1479,93541	Wilks	0,799880	4,29734	34	584	0,000000
409:1220:1032,07910	Wilks	0,803012	4,21358	34	584	0,000000
241:731:2250,76500	Wilks	0,816877	3,85052	34	584	0,000000
344:1036:1484,24172	Wilks	0,817624	3,83132	34	584	0,000000
297:889:1858,89074	Wilks	0,829941	3,51955	34	584	0,000000

Multivariate Signifikanztests (Fortsetzung).

Um die Ergebnisse der kanonischen Korrelationsanalyse näher zu betrachten, werden für die Abbildungen 25, 26, 27, 28 und 29, einige Scatterplots als Beispiel ausgewählt. Wie in allen Plots zu sehen ist, ist es anhand dieser Analyse eindeutig möglich alle ATR-Spektren gleicher Drogen in Gruppen zusammenzufassen. Werden die kanonischen Wurzeln 3 und 4 gegeneinander aufgetragen, liegen die einzelnen Spektren dicht aneinander, während die Gruppen gegenseitig große Distanzen aufweisen. Augenfällig nimmt die Streuung der Gruppen mit dem Wert der kanonischen Wurzel zu. Dies kommt auch in den Box-Plots (Abbildungen 30, 31, 32 und 33) zum Ausdruck. Das mittlere schwarze Quadrat entspricht dem Mittelwert und zeigt somit wo die Verteilung der Variablen liegt, die Box kennzeichnet die Streuung. Der Wertebereich der Variablen oder auch Spannweite wird durch die sogenannten Whisker dargestellt. Grundsätzlich sind die Mittelwerte der kanonischen Wurzeln normalverteilt und zeigen einen annähernd sigmoiden Kurvenverlauf. Deutlich zeigt sich auch die schon erwähnte Zunahme der Streuung, was vor allem im Vergleich der 4. zur 33. kanonischen Wurzel auffallend ist. Ungeachtet dessen, ist jedoch in jedem Fall eine klare Klassifikation aller Variablen möglich.

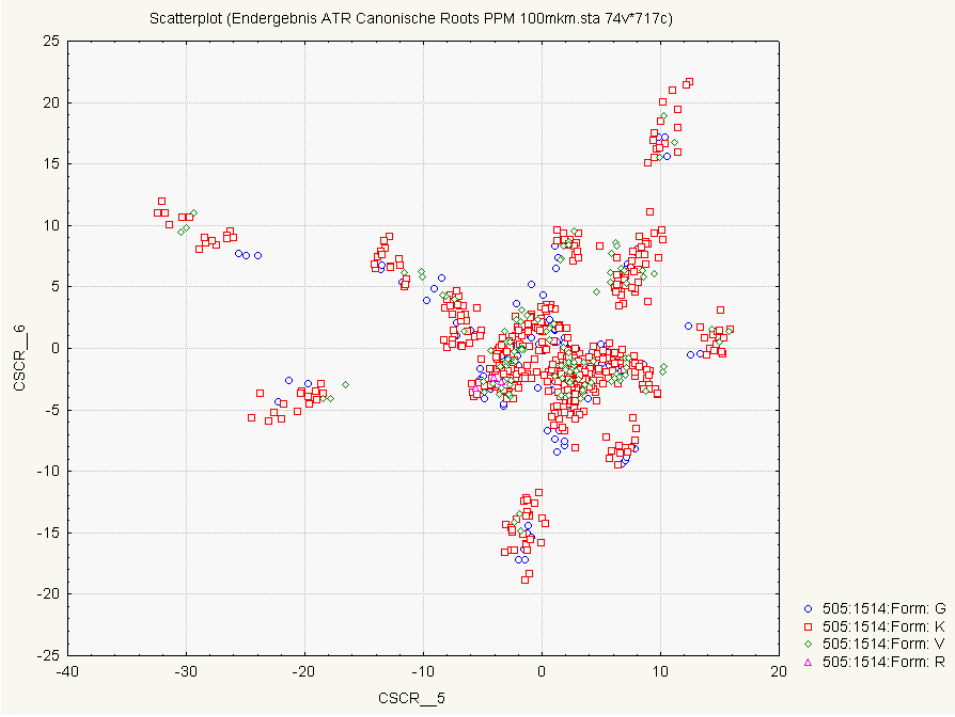


Abb. 25: *Scatterplot aller Extrakte.*

Von großem Vorteil der kanonischen Korrelationsanalyse gegenüber der Faktorenanalyse ist auch, dass es keiner Notwendigkeit bedarf, für die Berechnung die Rohextrakte von den verkaufsfertigen Extraktgranulaten zu trennen. Im Scatterplot (Abbildung 25) sind die Rohextrakte als rote Quadrate (Form K) neben den Extraktgranulaten als blaue Kreise (Form G), beziehungsweise grüne Quadrate (Form V), je nachdem ob diese verrieben oder direkt vermessen wurden, dargestellt. Der Plot lässt klar erkennen, dass diese Mitglieder der gleichen Gruppe sind.

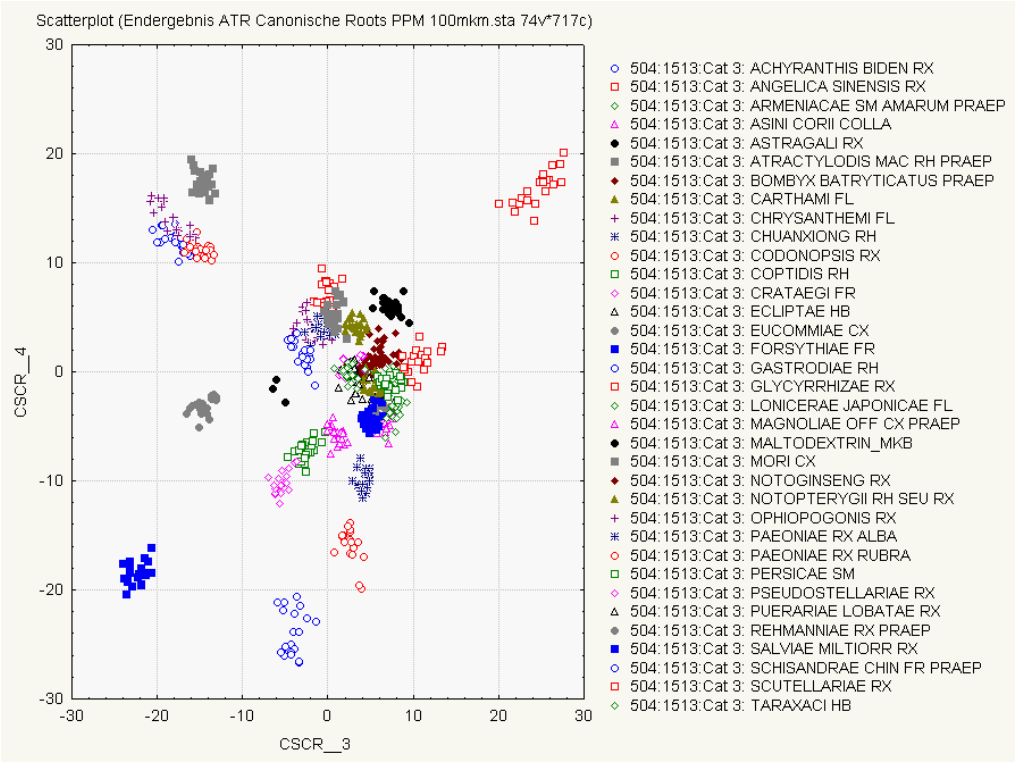


Abb. 26: *Scatterplot der 3. und 4. kanonischen Wurzel.*

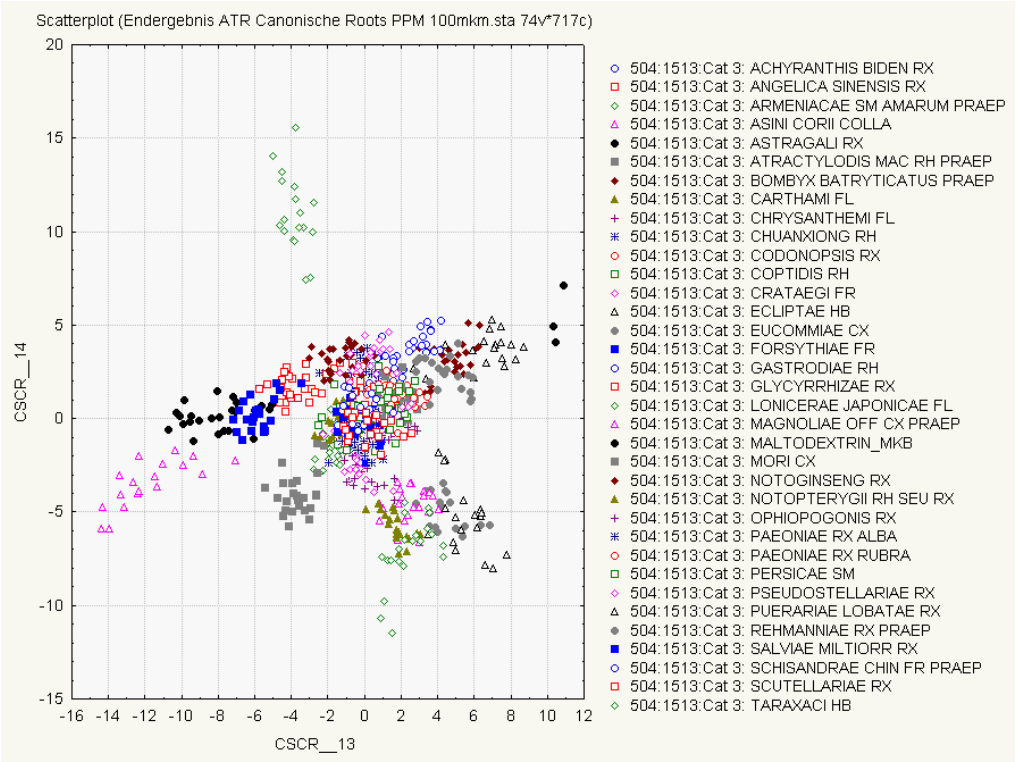


Abb. 27: *Scatterplot der 13. und 14. kanonischen Wurzel.*

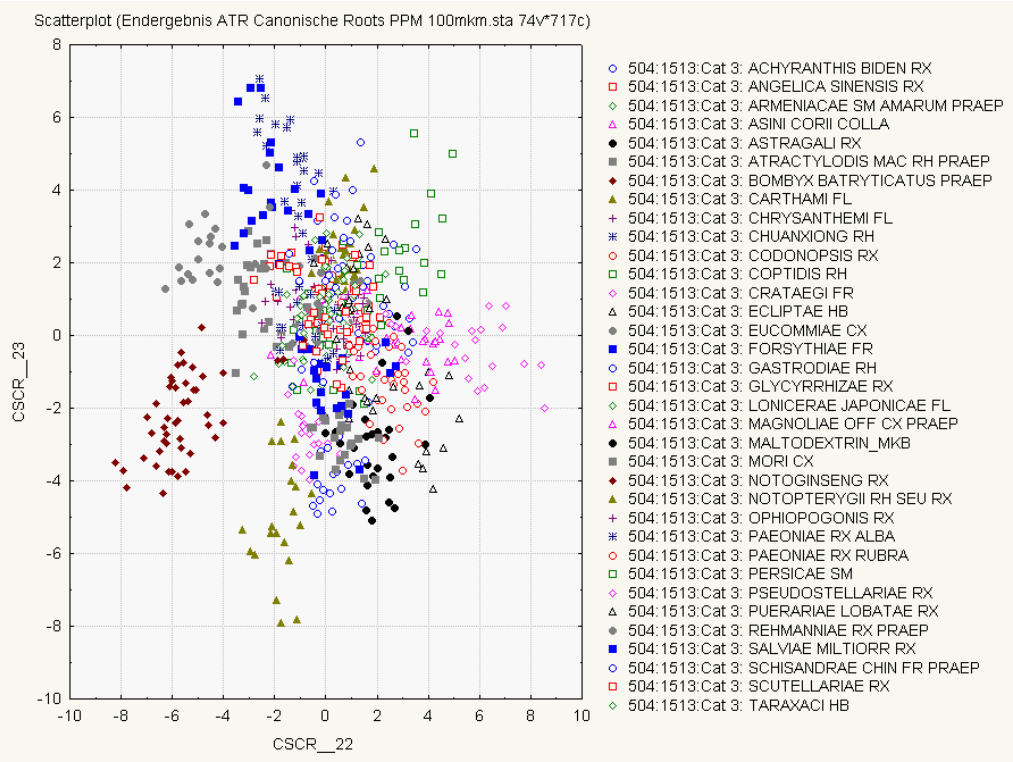


Abb. 29: *Scatterplot der 22. und 23. kanonischen Wurzel.*

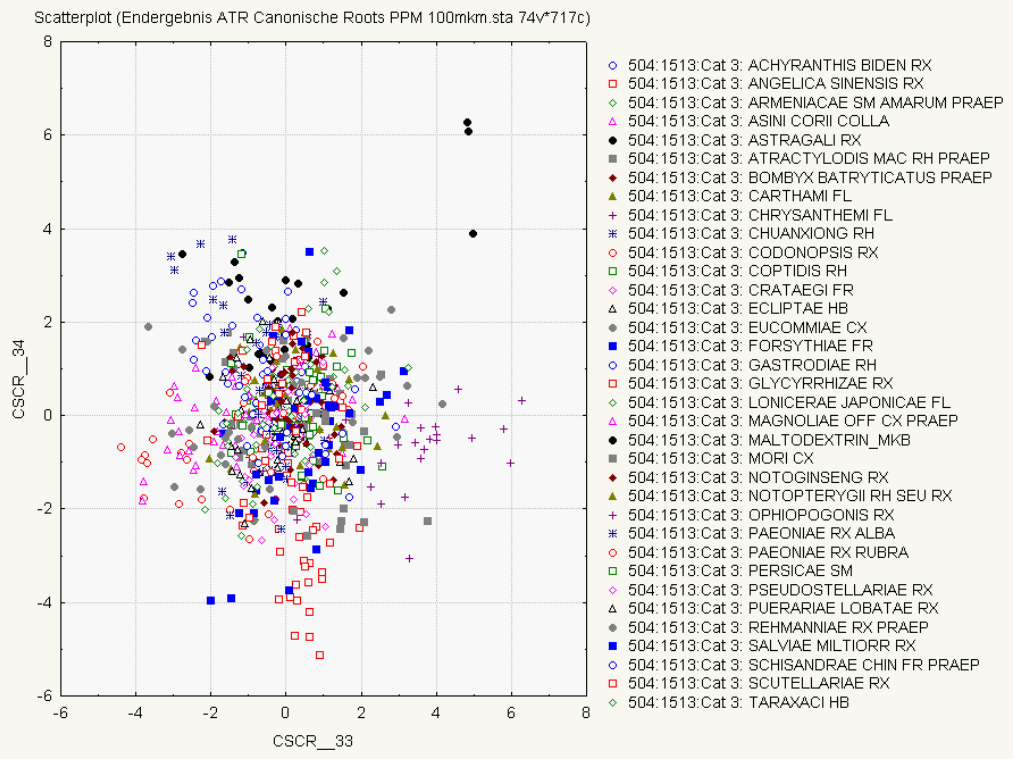


Abb. 30: *Scatterplot der 33. und 34. kanonischen Wurzel.*

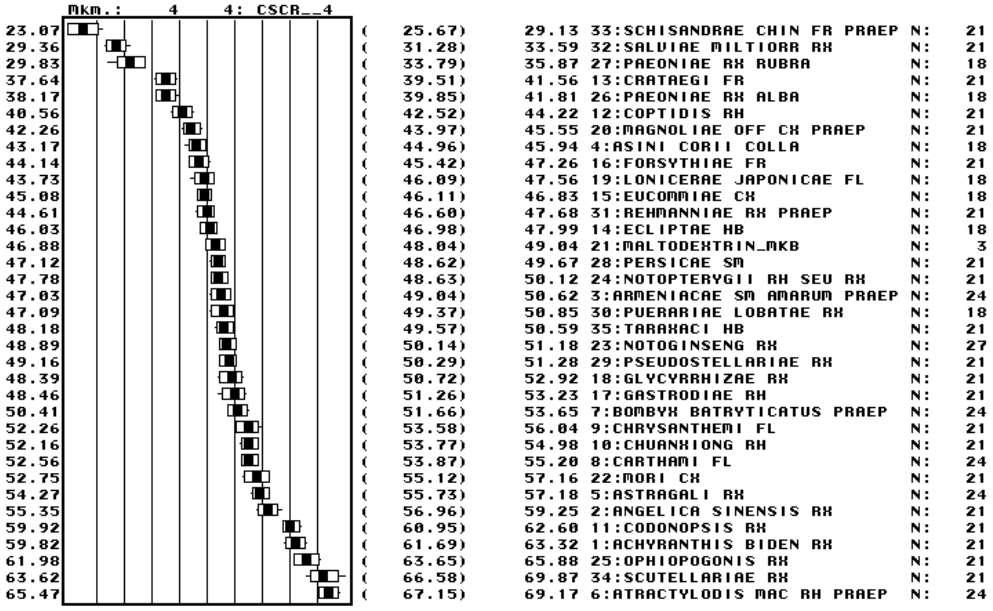


Abb. 30: *Box-Plot der 4. kanonischen Wurzel.*

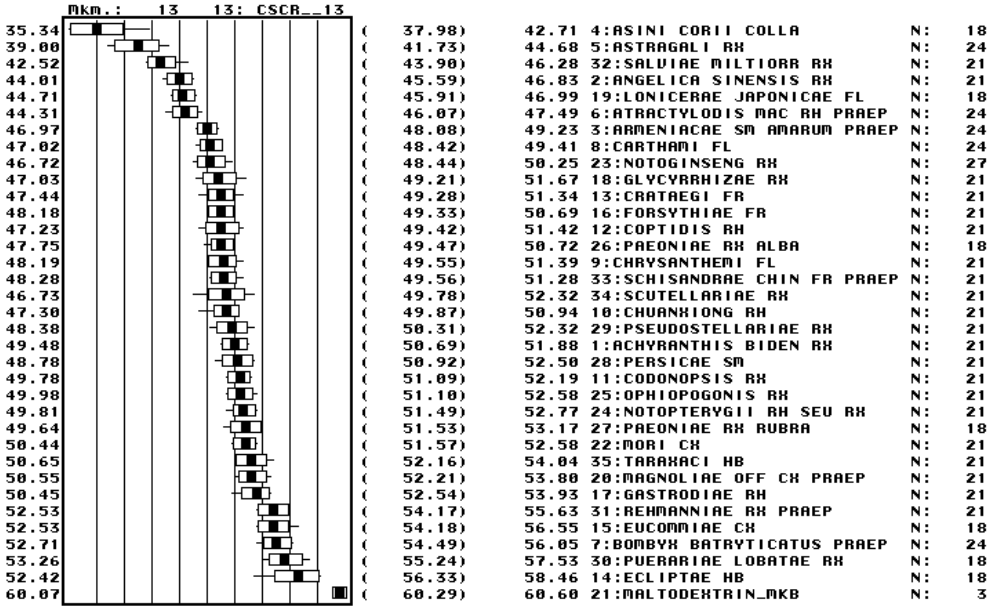


Abb. 31: *Box-Plot der 13. kanonischen Wurzel.*

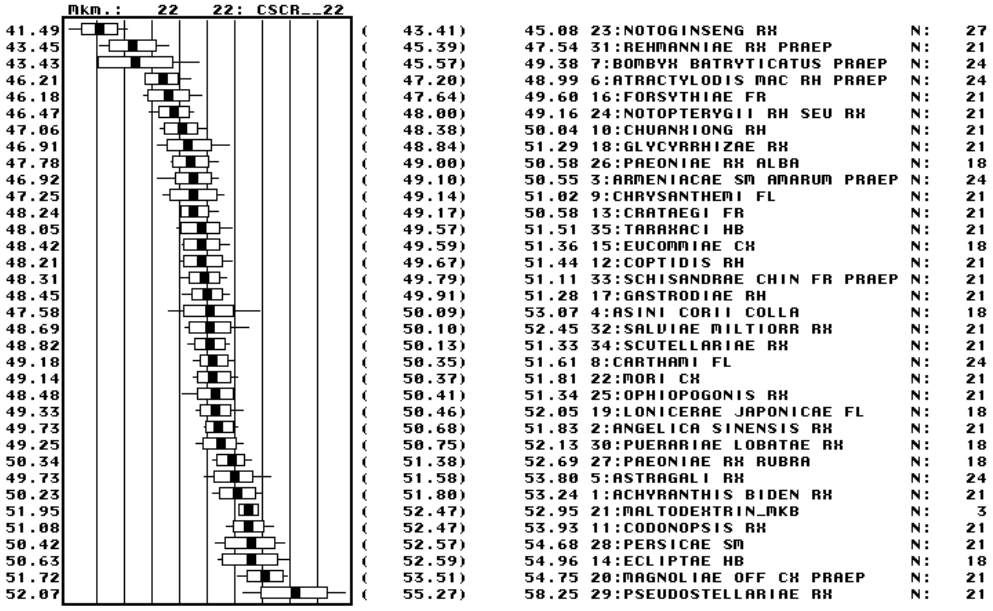


Abb. 32: *Box-Plot der 22. kanonischen Wurzel.*

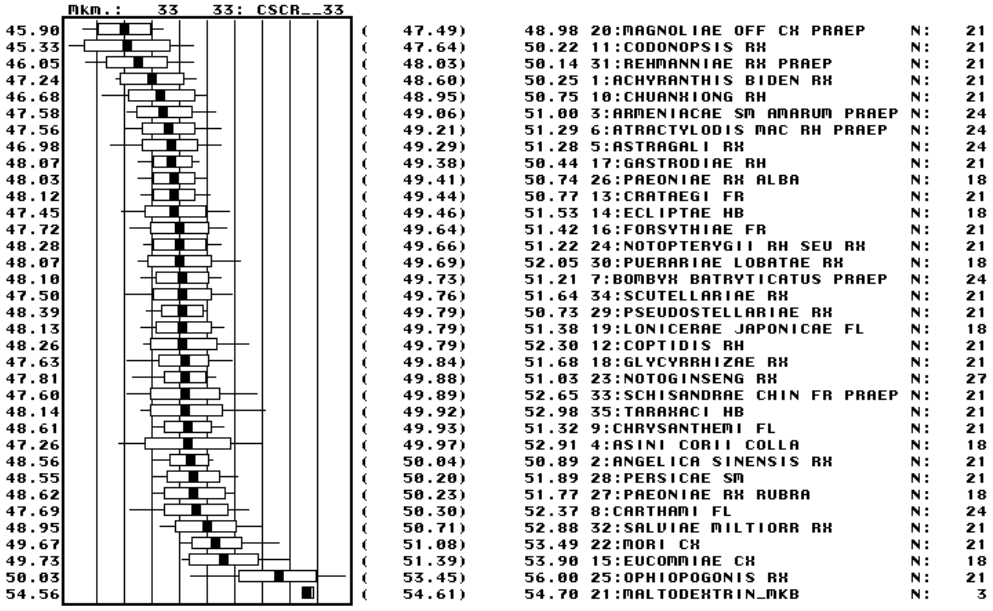


Abb. 33: *Box-Plot der 33. kanonischen Wurzel.*

5.2 Ergebnisse der NIR-Messungen

Im Gegensatz zu den ATR-Messungen (vergleiche Kapitel 5.1.2) zeigen sowohl die Extraktgranulate als auch die Rohextrakte im NIR-Bereich sehr ähnliche Spektren. In den Abbildungen 34 und 35 sind die nahezu identischen NIR-Spektren von Angelicae sinensis Radix und Chuanxiong Rhizoma sowie Armeniacae Semen amarum und Persicae Semen ersichtlich. Dementsprechend werden für die Clusteranalyse und die IDENT Methode die gesamten im NIR-Bereich gemessenen Extrakte berücksichtigt.

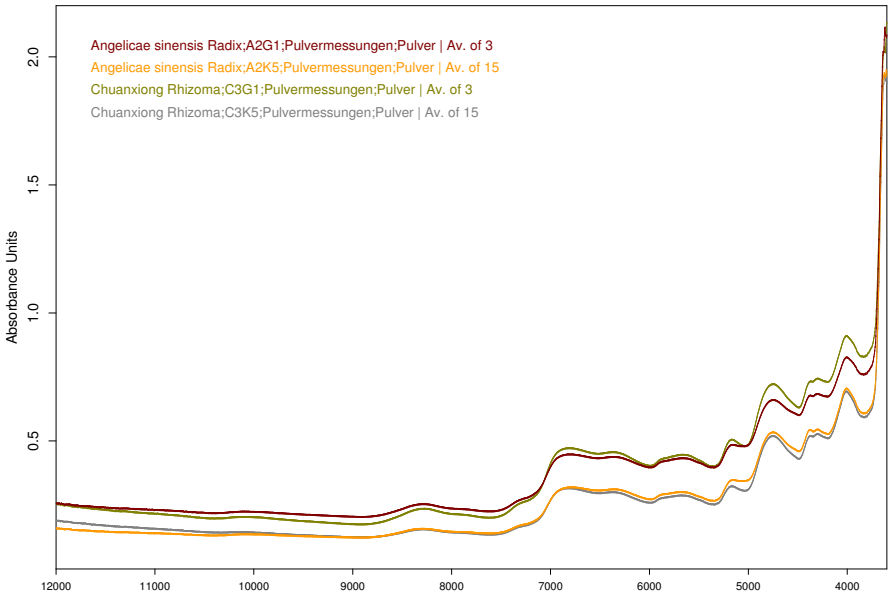


Abb. 34: *NIR-Mittelwertspektren ähnlicher Drogen (1).*

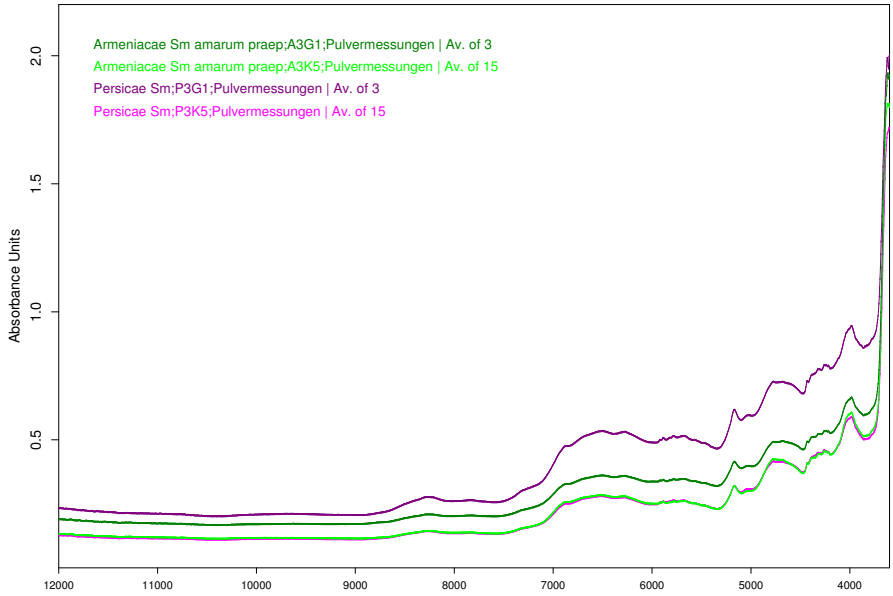


Abb. 35: *NIR-Mittelwertspektren ähnlicher Drogen (2).*

5.2.1 Clusteranalyse

Das folgende Dendogramm (Abbildung 36) veranschaulicht die einzelnen Cluster, wobei es sich für die Berechnung von Vorteil erweist, neben der Vektornormierung die erste Ableitung im Frequenzbereich zwischen 12435 cm^{-1} und 3610 cm^{-1} zu wählen. Auch im NIR-Bereich werden die gemessenen Spektren zum Großteil eindeutig gruppiert. Auffallend sind jedoch die Spektren einiger Extraktgranulate (Angelicae sinensis Radix_A2G1, Astragali Radix_A5G1, Carthami Flos_C1G1, Mori Cx_M2G2, Codonopsis Rx_C4G1, Mori Cx_M2G1, Gastrodiae Rh_G1G1, Notopterygii Rh seu Rx_N2G1 und Crataegi Fr_C6G1 in Abbildung 36), welche augenscheinlich eine höhere Heterogenität gegenüber der Gruppe der Rohextrakte aufweisen. Weiters zu beachten ist jedoch die gesamt deutlich höhere Heterogenität gleicher Drogen gegenüber derer im ATR-Bereich (vergleiche Kapitel 5.1.3).

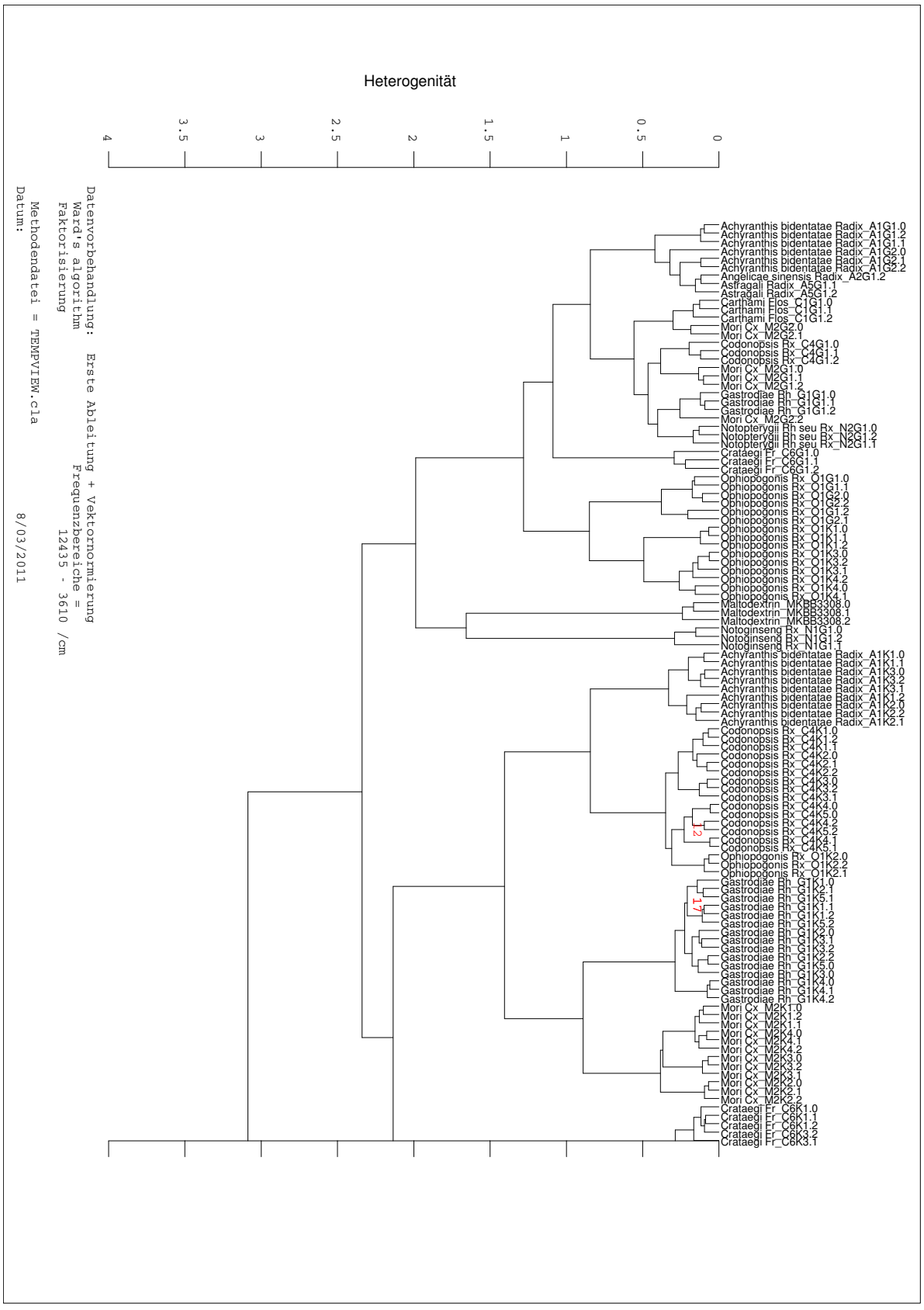
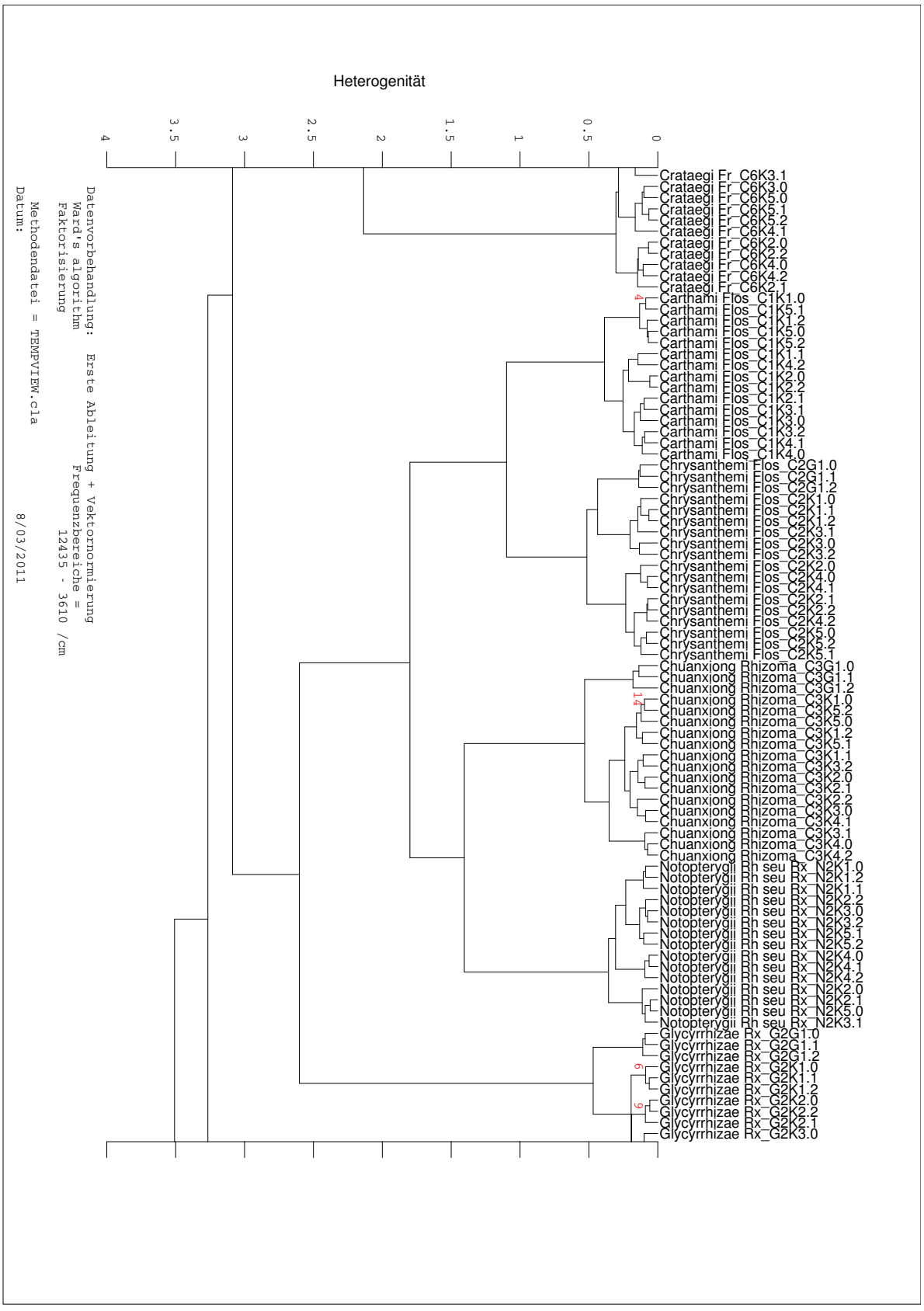
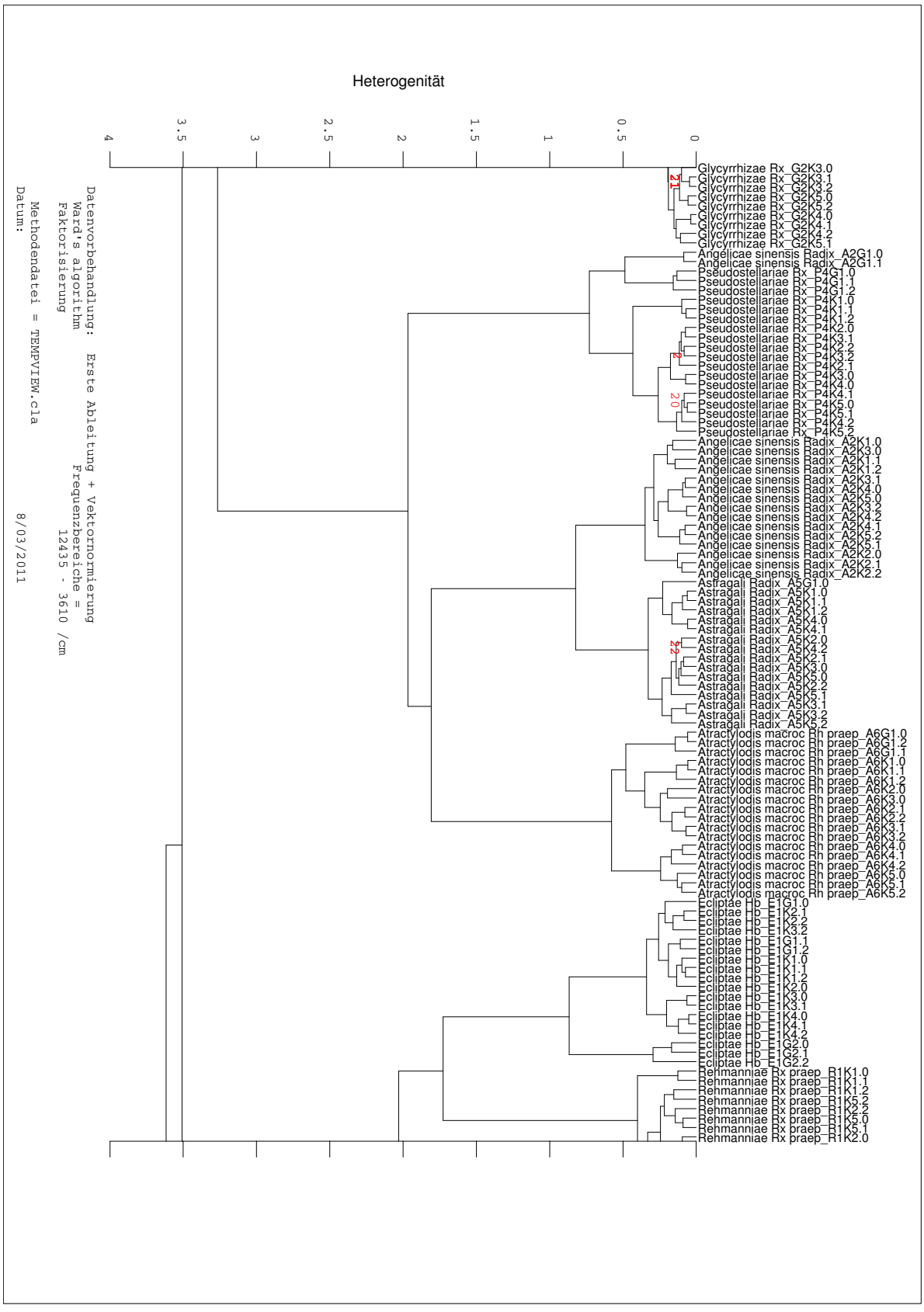


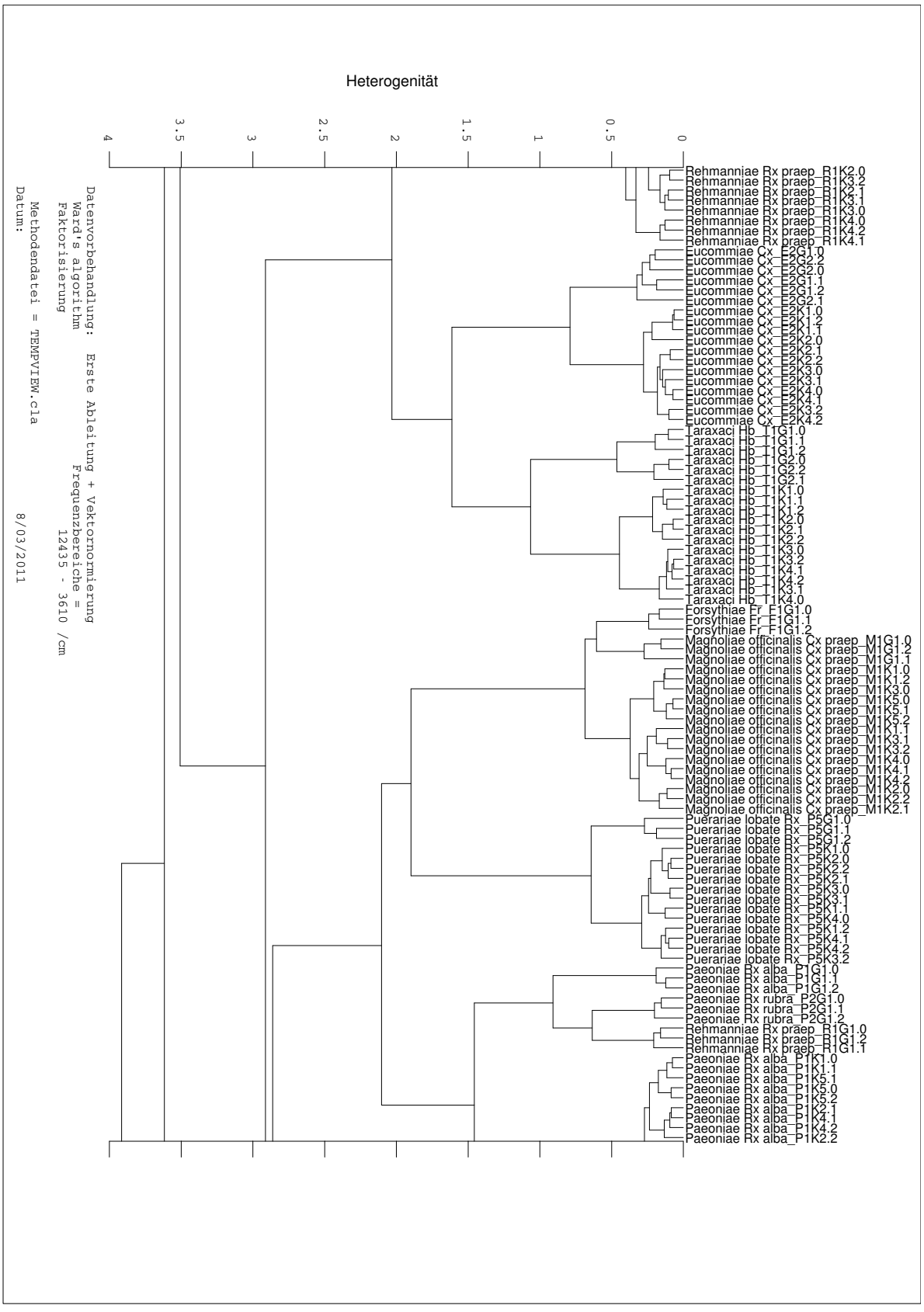
Abb. 36: *NIR-Dendogramm aller Extrakte.*



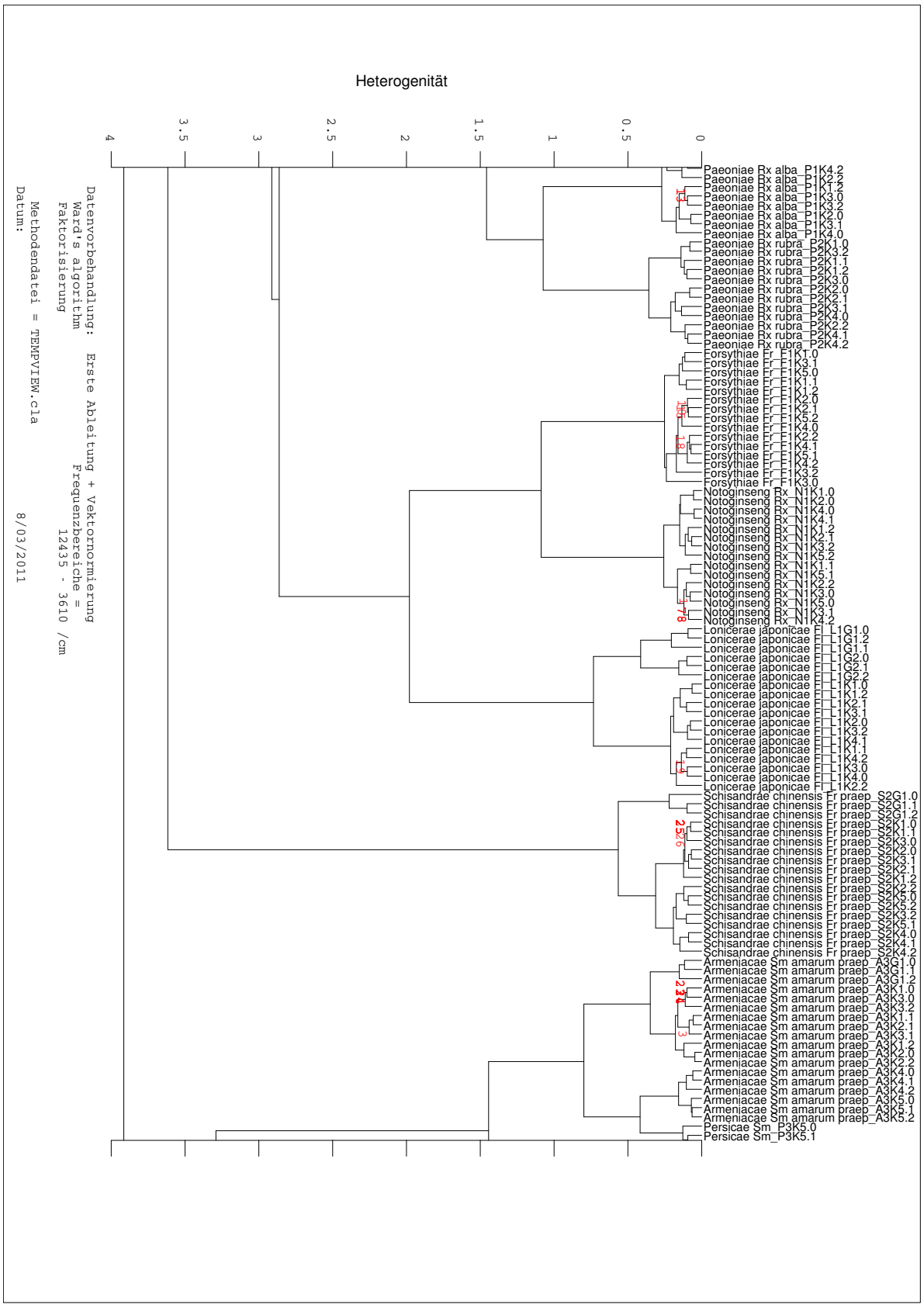
NIR-Dendogramm aller Extrakte (Fortsetzung).



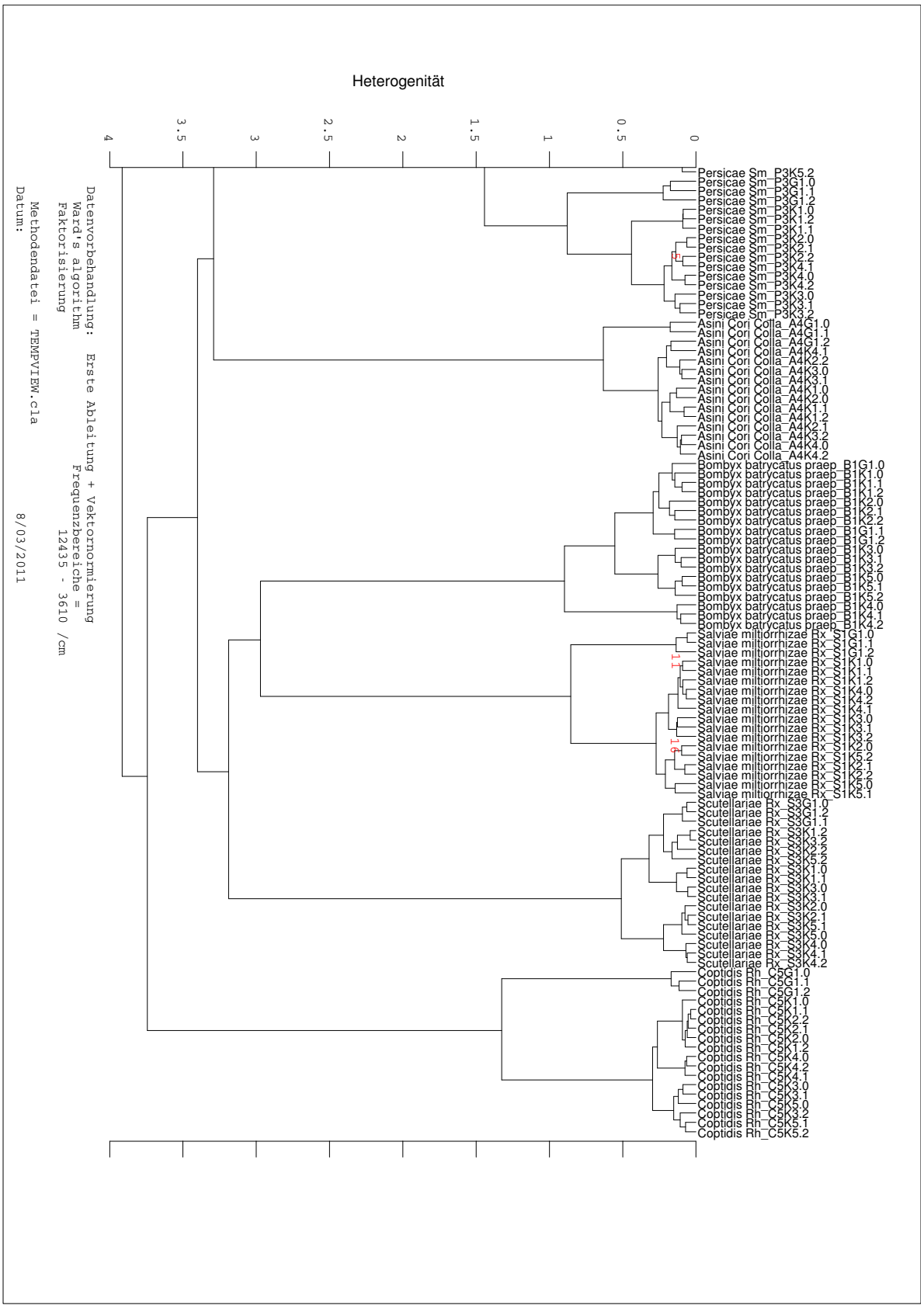
NIR-Dendogramm aller Extrakte (Fortsetzung).



NIR-Dendogramm aller Extrakte (Fortsetzung).



NIR-Dendogramm aller Extrakte (Fortsetzung).



NIR-Dendogramm aller Extrakte (Fortsetzung).

	Spektrum	Im Cluster	Spektrum außerhalb	Orig. Dist.
1	Notoginseng Rx_N1	1	Notoginseng Rx_N1	0.07838293012157
2	Pseudostellariae Rx	2	Pseudostellariae Rx	0.0766522020548
3	Pseudostellariae Rx	2	Pseudostellariae Rx	0.07574151007092
4	Armeniacae Sm ama	3	Armeniacae Sm ama	0.06396837936826
5	Carthami Flos_C1K1	4	Carthami Flos_C1K5	0.08288197357246
6	Persicae Sm_P3K2.	5	Persicae Sm_P3K2.	0.07950146861173
7	Glycyrrhizae Rx_G2	6	Glycyrrhizae Rx_G2	0.07458979979108
8	Notoginseng Rx_N1	7	Notoginseng Rx_N1	0.08718676483422
9	Notoginseng Rx_N1	7	Notoginseng Rx_N1	0.08232453267109
10	Notoginseng Rx_N1	7	Notoginseng Rx_N1	0.08906737745975
11	Notoginseng Rx_N1	8	Notoginseng Rx_N1	0.0886781690935
12	Notoginseng Rx_N1	8	Notoginseng Rx_N1	0.08237544392799
13	Notoginseng Rx_N1	8	Notoginseng Rx_N1	0.08467399166494
14	Glycyrrhizae Rx_G2	9	Glycyrrhizae Rx_G2	0.06577994941683
15	Forsythiae Fr_F1K2.	10	Forsythiae Fr_F1K5.	0.07644535163142
16	Salviae miltiorrhizae	11	Salviae miltiorrhizae	0.071085774499
17	Codonopsis Rx_C4	12	Codonopsis Rx_C4	0.08862033193312
18	Paeoniae Rx alba_P	13	Paeoniae Rx alba_P	0.08109123064488
19	Paeoniae Rx alba_P	13	Paeoniae Rx alba_P	0.0947916988494
20	Chuanxiong Rhizom	14	Chuanxiong Rhizom	0.09637612679477
21	Forsythiae Fr_F1K2.	15	Forsythiae Fr_F1K5.	0.07644535163142
22	Salviae miltiorrhizae	16	Salviae miltiorrhizae	0.0923894174341
23	Gastrodiae Rh_G1K	17	Gastrodiae Rh_G1K	0.09425099323008
24	Gastrodiae Rh_G1K	17	Gastrodiae Rh_G1K	0.09152448564083
25	Forsythiae Fr_F1K5.	18	Forsythiae Fr_F1K2.	0.07644535163142
26	Lonicerae japonicae	19	Lonicerae japonicae	0.08930517693751
27	Pseudostellariae Rx	20	Pseudostellariae Rx	0.08154937794485
28	Glycyrrhizae Rx_G2	21	Glycyrrhizae Rx_G2	0.0748859574272
29	Glycyrrhizae Rx_G2	21	Glycyrrhizae Rx_G2	0.0788753828632
30	Glycyrrhizae Rx_G2	21	Glycyrrhizae Rx_G2	0.07458979979108
31	Glycyrrhizae Rx_G2	21	Glycyrrhizae Rx_G2	0.06577994941683
32	Glycyrrhizae Rx_G2	21	Glycyrrhizae Rx_G2	0.07826364836348
33	Glycyrrhizae Rx_G2	21	Glycyrrhizae Rx_G2	0.08018500035837
34	Glycyrrhizae Rx_G2	21	Glycyrrhizae Rx_G2	0.07001078370914
35	Astragali Radix_A5K	22	Astragali Radix_A5K	0.0978292912931
36	Astragali Radix_A5K	22	Astragali Radix_A5K	0.08906116804546
37	Armeniacae Sm ama	23	Armeniacae Sm ama	0.08834803599333
38	Armeniacae Sm ama	23	Armeniacae Sm ama	0.09509350496991
39	Armeniacae Sm ama	23	Armeniacae Sm ama	0.0860907014898
40	Armeniacae Sm ama	24	Armeniacae Sm ama	0.09819669389063
41	Armeniacae Sm ama	24	Armeniacae Sm ama	0.09134275115101
42	Armeniacae Sm ama	24	Armeniacae Sm ama	0.08968419915735
43	Schisandrae chinen	25	Schisandrae chinen	0.08000420420555
44	Schisandrae chinen	25	Schisandrae chinen	0.08837896186393
45	Schisandrae chinen	25	Schisandrae chinen	0.0879054250656
46	Schisandrae chinen	25	Schisandrae chinen	0.09142591636172
47	Schisandrae chinen	25	Schisandrae chinen	0.09004722710384
48	Schisandrae chinen	25	Schisandrae chinen	0.0829182129867
49	Schisandrae chinen	25	Schisandrae chinen	0.08859418227806
50	Schisandrae chinen	26	Schisandrae chinen	0.08610419168277

Abb. 37: *Liste aller NIR-Extraktspektren, die näher an einem Einzelspektrum außerhalb des direkt verknüpften Clusters liegen, als an diesem Cluster selbst.*

5.2.2 IDENT Methode

Trotz vielfacher Versuche mit unterschiedlichsten Parametern liefert die IDENT Methode keine befriedigenden Ergebnisse. Die erstellte Methode mit der im Screenshot (Abbildung 38) ersichtlichen Parameter kann nur 8 von 600 Spektren eindeutig identifizieren. Da im Validierungsbericht die spektralen Distanzen aller nicht bestimmbaren Spektren aufgelistet sind, liegt dieser in Abbildung 39 auf wenige Seiten gekürzt vor.

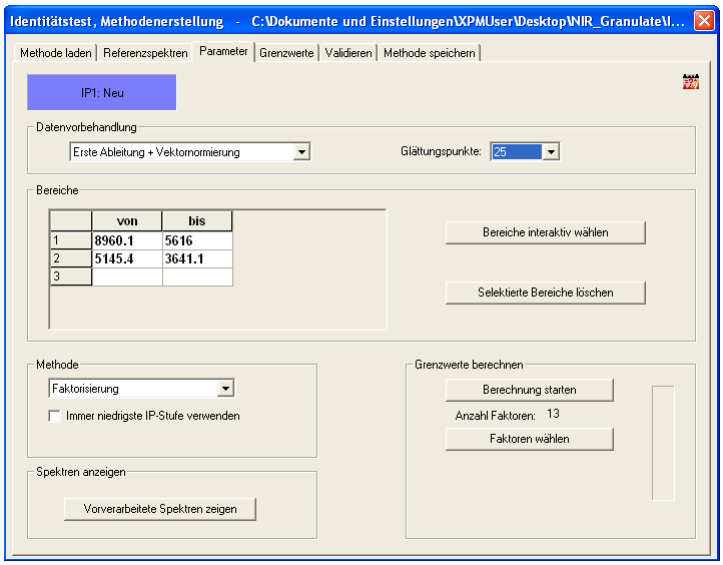


Abb. 38: *Identitätstest, Methodenerstellung der NIR-Extraktspektren.*

IDENTNIRGran_Neu.V00.0
Validation Report
==========

File name: IDENTNIRGran.faa
Path: C:\Dokumente und Einstellungen\XPMUser\Desktop\NIR_Granulate\IundCl
Stored (date; time): 8/03/2011; 17:34:23
Operator name: Default
Library: Neu
Always use lowest IP level: No

Parameters of library Neu:
Algorithm: Factorization, 13 Factors (1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,19,21)
Vector normalized spectra: Yes
From: 8960.08
to: 5615.96
From: 5145.39
to: 3641.12
Order of Internal Derivative: 1
Smoothing Points for Internal Derivative: 25

Eigen-Values (not used ones are set to <0):
33.8707
0.0707886
0.0345006
0.00998714
0.00394171
0.00259951
0.00156764
0.00131284
0.000859042
0.000730523
0.000673428
-0.000550804
-0.000402803
-0.000390888
-0.000231527
-0.000199863
-0.000163385
-8.32818e-005
7.14128e-005
-5.42535e-005
4.63645e-005
-3.71937e-005
-3.41551e-005
-2.1758e-005
-2.07065e-005
-1.73065e-005
-1.54087e-005
-9.32623e-006
-8.96768e-006
-4.93746e-006
-4.4969e-006
-4.24516e-006
-2.34064e-006
-1.48604e-006

Check Original Spectra
==========

Spectra from the following groups can be confused with other groups in the current library.
Groups which should be assigned to a new common sub-library are listed together:

```
------------------------------------------------------------------------------
------------------------
Group Name
------------------------------------------------------------------------------
------------------------
Achyrant
Angelica
Armeniac
Asini Co
Astragal
Atractyl
Bombyx b
Carthami
Chrysant
Chuanxio
Codonops
Coptidis
Crataegi
Ecliptae
Eucommia
Forsythi
Gastrodi
Glycyrrh
Lonicera
Magnolia
Mori Cx;
Notogins
Notopter
Ophiopog
Paeoniae
Paeoniae00
Persicae
Pseudost
Pueraria
Rehmanni
Salviae
Schisand
Scutella
Taraxaci

******************************************************************************
******************************************************************************

Details:
------------------------------------------------------------------
Group Name             Confused               With
                          (Distance)             (Threshold)
------------------------------------------------------------------
Achyrant               Achyranthis bidentata  Crataegi
                       e Radix_A1G1.0
                          (    0.519549)           (1.351146)
                                                 Lonicera
                          (    0.599749)           (0.920587)
                                                 Mori Cx;
                          (    0.712671)           (1.081272)
                                                 Carthami
                          (    0.765099)           (0.956641)
                                                 Astragal
                          (    0.788272)           (0.873765)
                                                 Ophiopog
                          (    0.830025)           (0.903780)
                                                 Pueraria
                          (    0.865684)           (1.127573)
                                                 Salviae
                          (    0.877011)           (0.959261)
                                                 Forsythi
```

```
                    IDENTNIRGran_Neu.V00.0
(    0.599931)          (1.405763)
                    Angelica
(    0.698143)          (0.720168)
                    Chuanxio
(    0.699512)          (0.726724)
                    Notogins
(    0.699581)          (1.482530)
                    Paeoniae00
(    0.706081)          (0.962174)
                    Carthami
(    0.713756)          (0.956641)
                    Pseudost
(    0.716407)          (0.803083)
                    Crataegi
(    0.725092)          (1.351146)
                    Paeoniae
(    0.726238)          (1.175643)
                    Ophiopog
(    0.727841)          (0.903780)
                    Achyrant
(    0.730245)          (0.938041)
                    Atractyl
(    0.775640)          (1.104986)
                    Salviae
(    0.814187)          (0.959261)
                    Magnolia
(    0.819653)          (0.940907)
                    Pueraria
(    0.942371)          (1.127573)
                    Persicae
(    0.951076)          (0.993400)

************************************************************************
************************************************************************


Summary:
--------
Original Spectra, which can be confused with other references:   592 of 600
Original Spectra, which can be uniquely identified:   8 of 600
From following Groups, all Original Spectra can be uniquely identified:
  - -


                                Seite 290
```

Abb. 39: *Bericht des Identitätstests der NIR-Extraktspektren (gekürzt).*

6 Rohdrogen

6.1 Ergebnisse der ATR-Messungen

Im Vergleich zur einfachen Vermessung der Granulate, stellt die Vermessung der Rohdrogen einen höheren Aufwand dar. Einerseits ist die Pulverisierung von getrockneten Arzneidrogen relativ zeitraubend, andererseits ist es wegen der geringen vermahlenen Drogenmenge fraglich, ob immer eine entsprechende Homogenität der Pulver gegeben ist. Des Weiteren können verschiedene Arzneidrogen, wie zum Beispiel die Ophiopogon-Wurzel, aufgrund ihrer Konsistenz nicht vermahlen werden. Hier wird der Kompromiss eingegangen, diese direkt längs und im Querschnitt (ca. 1 mm dicke Scheiben) zu vermessen. Genauere Informationen zu den entsprechenden vermessenen Chargen sind im Anhang in Tabelle 4 zu finden.

Abbildung 40 zeigt die Mittelwertspektren der gemessenen Rohdrogen. Besonders auffällig ist der Feuchtigkeitsgehalt im Spektrum von Ophiopogonis Radix, wie die Valenzschwingung von 3600 cm^{-1} bis 3200 cm^{-1} und Deformationsschwingung bei 1600 cm^{-1} des Wassers erkennen lassen.

Die Identifizierung von Proben mit hohem Wassergehalt ist meist schwierig, da es zur Überlagerung von charakteristischen Banden kommen kann. Wie in den Kapiteln 6.1.1 und 6.1.2 ersichtlich wird, ist es somit meist von Vorteil sich auf den Wellenzahlenbereich von 1500 cm^{-1} bis 500 cm^{-1}, dem sogenannten Fingerprint-Bereich zu beziehen.

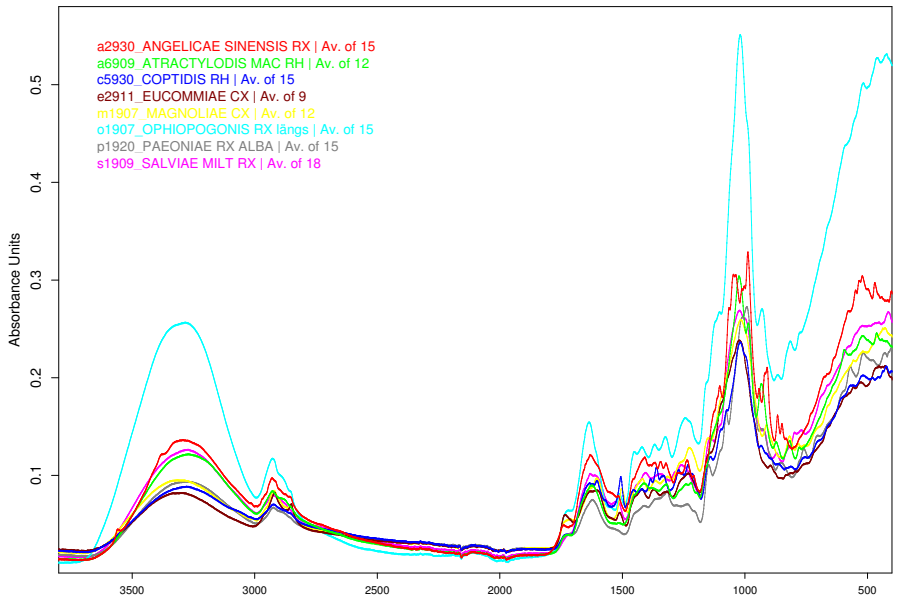


Abb. 40: *ATR-Mittelwertspektren aller Rohdrogen.*

6.1.1 Clusteranalyse

Für alle Clusteranalysen werden die aufgenommenen Spektren vektornormiert und mit dem Ward's Algorithmus geclustert (siehe dazu Kapitel 4.3). Die roten Zahlen in den Dendogrammen zeigen die Spektren, die näher an einem Einzelspektrum außerhalb des direkt verknüpften Clusters liegen, als an diesem Cluster selbst. Diese werden in den Tabellen in Abbildung 45 aufgelistet.

Dendogramm 1 (Abbildung 41) zeigt die Gruppenbildung der Spektren im gesamten Wellenzahlenbereich von 3768 cm^{-1} bis 392 cm^{-1}. Auffallend ist die Einordnung von a2911_ANGELICAE SINENSIS RX, e_2911 EUCOMMIAE CX und s1003_SALVIAE MILT RX zur Coptidis Rhizoma-Gruppe und die Zuordnung von mehreren Chargen Ophiopogonis Radix zur Atractylodis macrocephalae Rhizoma-Gruppe.

Für Dendogramm 2 (Abbildung 42) wird der Wellenzahlenbereich auf 1800 cm^{-1} – 399 cm^{-1} eingeschränkt, was eine korrekte Zuordnung von s1003_SALVIAE MILT RX ergibt.

Die folgenden zwei Cluster werden aus der ersten Ableitung der Spektren berechnet. Dabei wird erneut erst der gesamte Wellenlängenbereich (Dendogramm 3, Abbildung 43) und anschließend der Bereich ab 1885 cm^{-1} (Dendogramm 4, Abbildung 44) verwendet, was jedoch keine Auswirkung auf die Zuordnung von a2911_ANGELICAE SINENSIS RX zur Folge hat – diese Charge wird weiterhin in die Eucommiae Cortex-Gruppe eingeordnet.

Offensichtlich zeigt Dendogramm 3, mit der Auswertung über den gesamten Wellenlängenbereich, die bestmöglichen Gruppierungen. Inwieweit eine Auswertung von Rohdrogen mit sehr hohem Feuchtigkeitsgehalt (wie Ophiopogonis Radix) sinnvoll ist, ist jedoch fraglich.

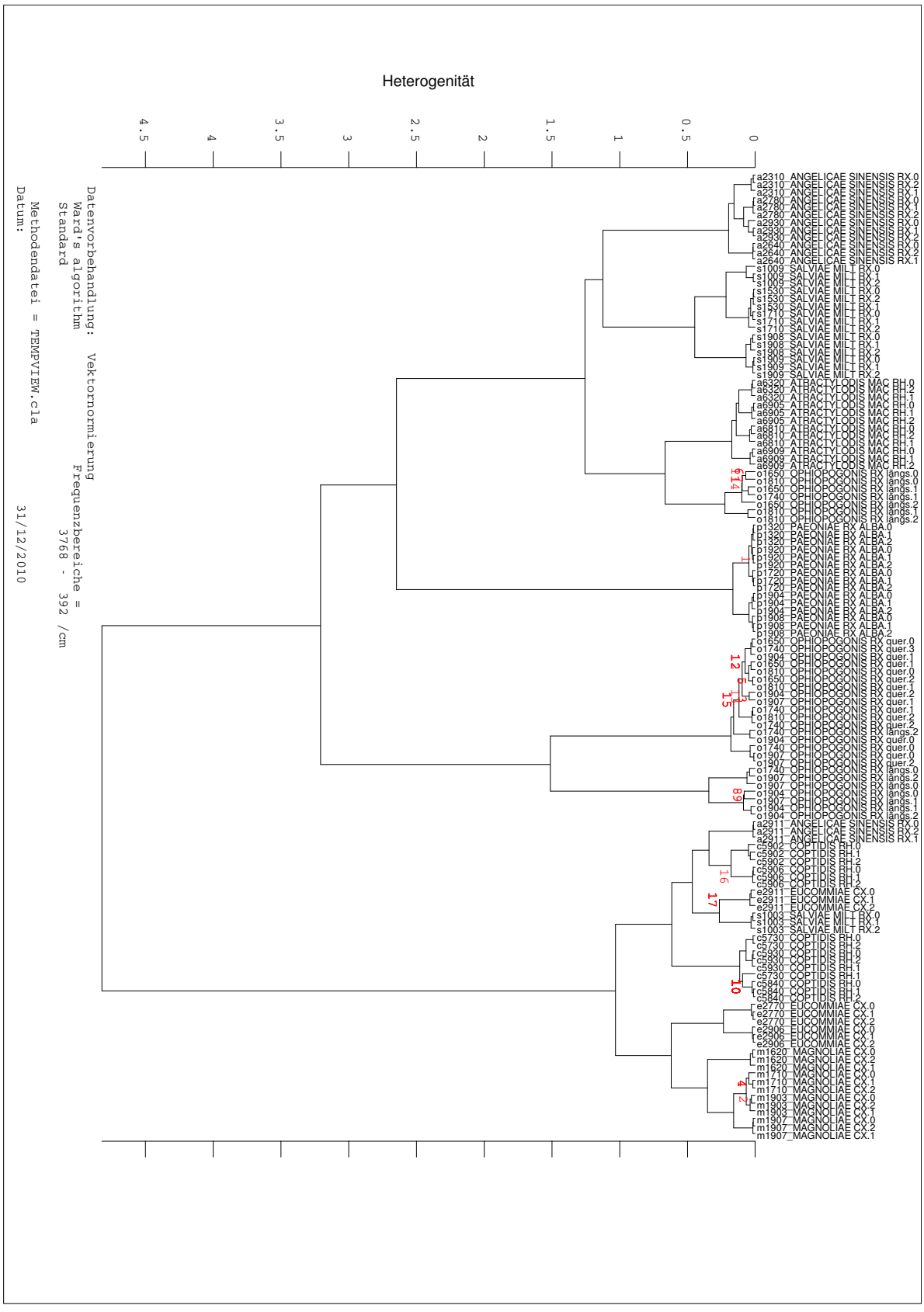


Abb. 41: *ATR-Dendogramm 1.*

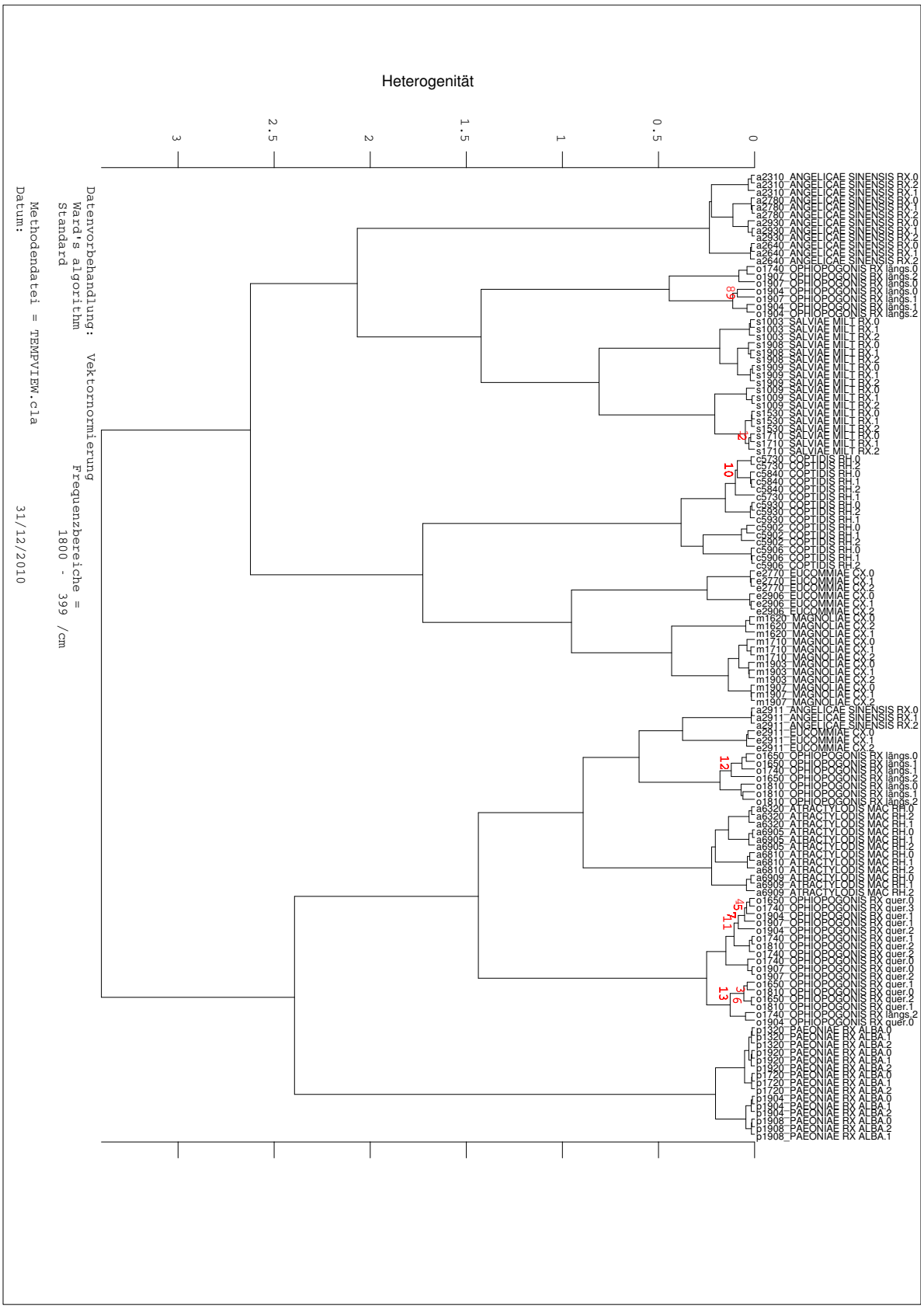


Abb. 42: *ATR-Dendogramm 2.*

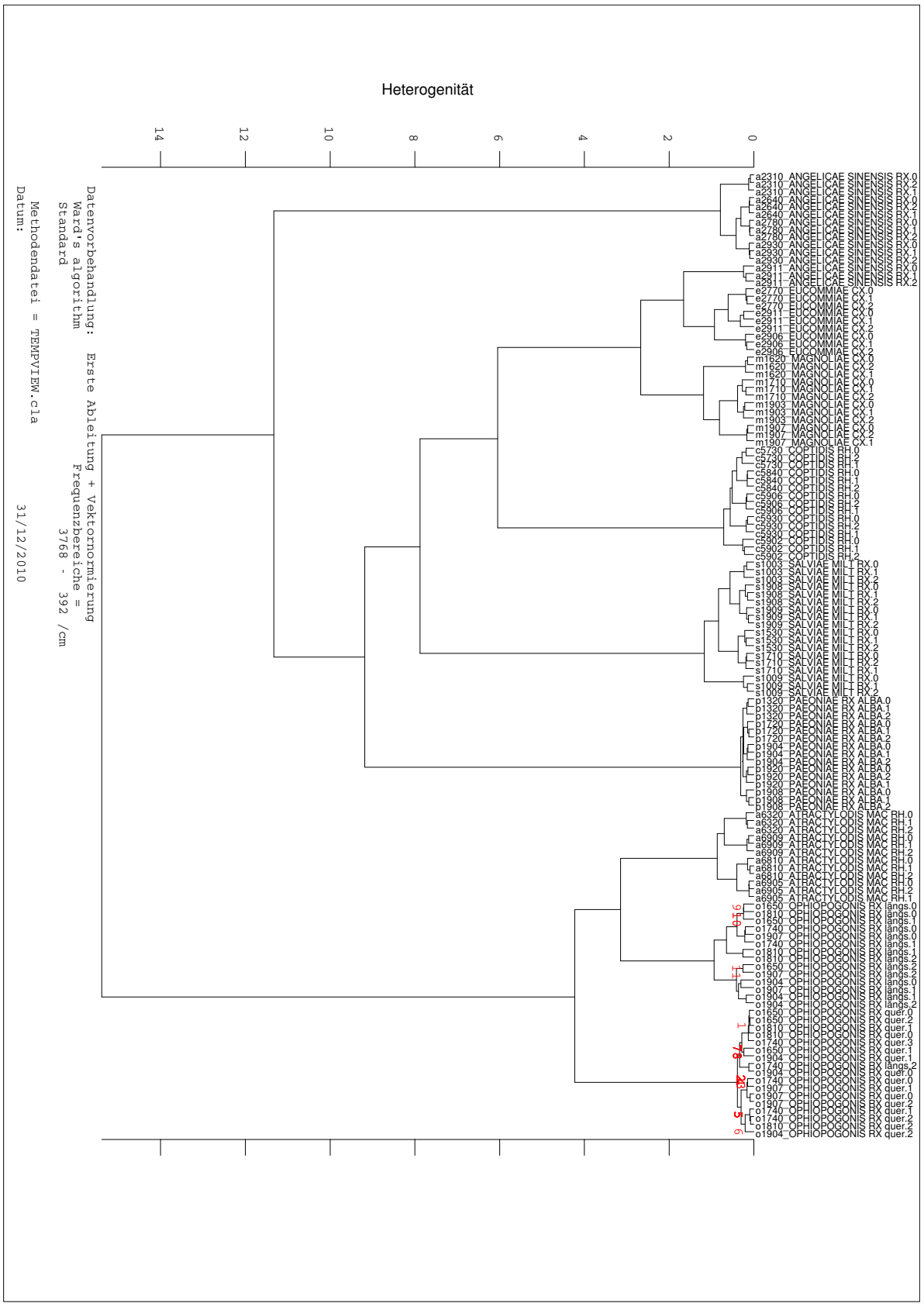


Abb. 43: *ATR-Dendogramm 3.*

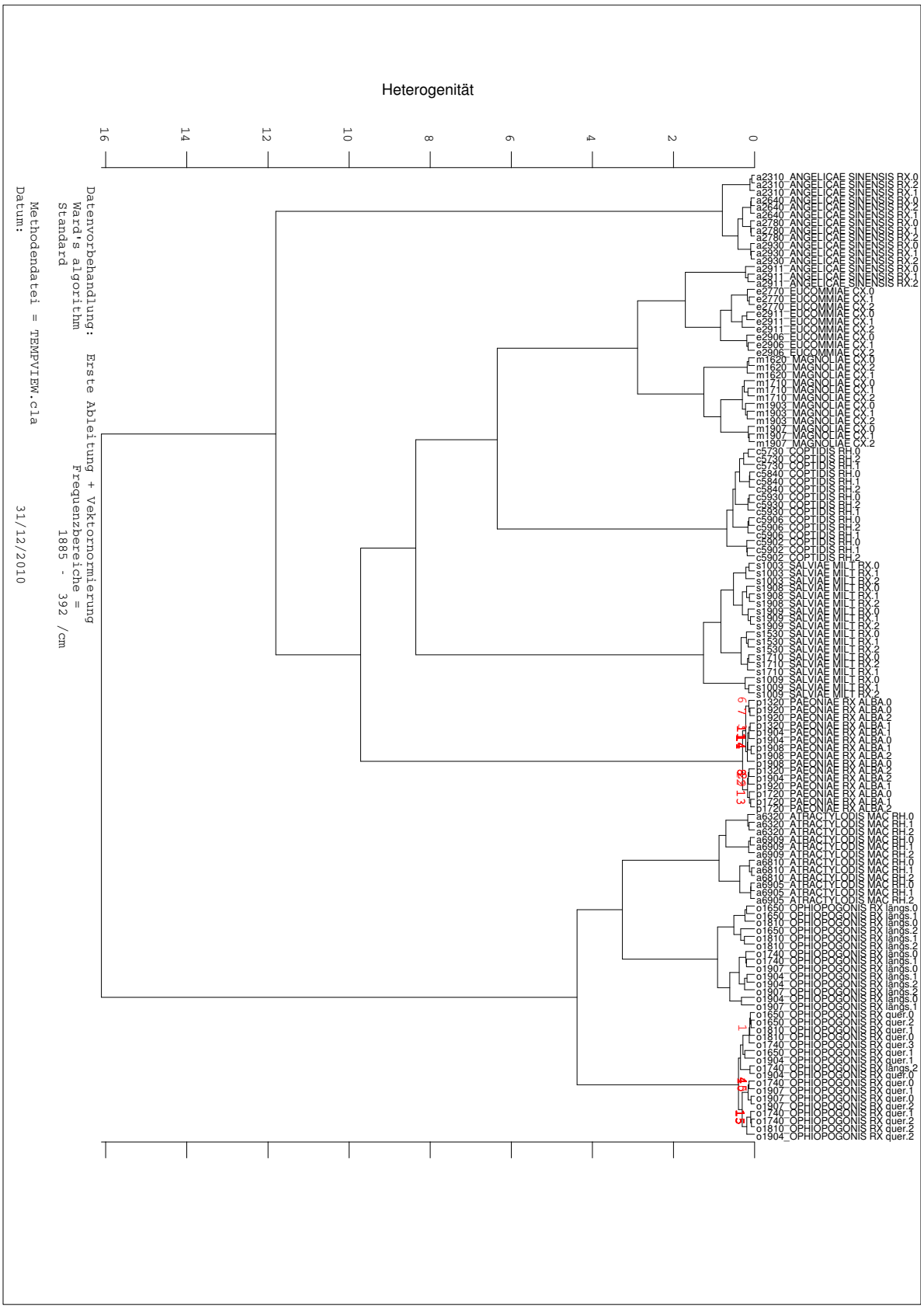


Abb. 44: *ATR-Dendogramm 4.*

	Spektrum	Im Cluster	Spektrum außerhalb	Orig. Dist.
1	p1920_PAEONIAE R	1	p1320_PAEONIAE R	0.01595472466868
2	m1903_MAGNOLIAE	2	m1710_MAGNOLIAE	0.03048554550805
3	o1907_OPHIOPOGO	3	o1740_OPHIOPOGO	0.03775239220796
4	o1907_OPHIOPOGO	3	o1740_OPHIOPOGO	0.03964856187544
5	m1710_MAGNOLIAE	4	m1903_MAGNOLIAE	0.03048554550805
6	m1710_MAGNOLIAE	4	m1903_MAGNOLIAE	0.03376363025131
7	m1710_MAGNOLIAE	4	m1903_MAGNOLIAE	0.03397376633166
8	o1650_OPHIOPOGO	5	o1650_OPHIOPOGO	0.02621188710902
9	o1810_OPHIOPOGO	5	o1650_OPHIOPOGO	0.0264850026133
10	o1810_OPHIOPOGO	5	o1740_OPHIOPOGO	0.03131482736167
11	o1650_OPHIOPOGO	6	o1650_OPHIOPOGO	0.06749245588267
12	o1650_OPHIOPOGO	6	o1740_OPHIOPOGO	0.06894420387978
13	o1810_OPHIOPOGO	7	o1810_OPHIOPOGO	0.06370372995307
14	o1904_OPHIOPOGO	8	o1904_OPHIOPOGO	0.05989387406385
15	o1904_OPHIOPOGO	8	o1904_OPHIOPOGO	0.07979535762543
16	o1907_OPHIOPOGO	9	o1904_OPHIOPOGO	0.07125025259123
17	o1907_OPHIOPOGO	9	o1904_OPHIOPOGO	0.07452811677479
18	c5840_COPTIDIS RH	10	c5730_COPTIDIS RH	0.04059440598033
19	c5840_COPTIDIS RH	10	c5730_COPTIDIS RH	0.03949404100597
20	c5840_COPTIDIS RH	10	c5930_COPTIDIS RH	0.04432369127831
21	c5840_COPTIDIS RH	10	c5930_COPTIDIS RH	0.03992673067691
22	c5840_COPTIDIS RH	10	c5930_COPTIDIS RH	0.04265623420594
23	c5840_COPTIDIS RH	10	c5730_COPTIDIS RH	0.045686426661
24	c5840_COPTIDIS RH	10	c5730_COPTIDIS RH	0.04565723417802
25	c5840_COPTIDIS RH	10	c5906_COPTIDIS RH	0.06318261875991
26	c5840_COPTIDIS RH	10	c5930_COPTIDIS RH	0.05445267599199
27	c5840_COPTIDIS RH	10	c5930_COPTIDIS RH	0.04789893026693
28	c5840_COPTIDIS RH	10	c5930_COPTIDIS RH	0.05445502709664
29	c5840_COPTIDIS RH	10	c5730_COPTIDIS RH	0.04258482084553
30	c5840_COPTIDIS RH	10	c5730_COPTIDIS RH	0.04104809822223
31	c5840_COPTIDIS RH	10	c5930_COPTIDIS RH	0.05256068601302
32	c5840_COPTIDIS RH	10	c5930_COPTIDIS RH	0.0466534735739
33	c5840_COPTIDIS RH	10	c5930_COPTIDIS RH	0.05178944558185
34	o1810_OPHIOPOGO	11	o1810_OPHIOPOGO	0.06370372995307
35	o1650_OPHIOPOGO	12	o1740_OPHIOPOGO	0.03600934793997
36	o1740_OPHIOPOGO	12	o1740_OPHIOPOGO	0.03283672794127
37	o1740_OPHIOPOGO	12	o1740_OPHIOPOGO	0.02776924739691
38	o1740_OPHIOPOGO	12	o1810_OPHIOPOGO	0.03789996494696
39	o1810_OPHIOPOGO	12	o1740_OPHIOPOGO	0.03958226597326
40	o1907_OPHIOPOGO	13	o1740_OPHIOPOGO	0.03775239220796
41	o1810_OPHIOPOGO	14	o1810_OPHIOPOGO	0.06370372995307
42	o1740_OPHIOPOGO	15	o1740_OPHIOPOGO	0.03705547292463
43	o1740_OPHIOPOGO	15	o1740_OPHIOPOGO	0.04089124502599
44	o1810_OPHIOPOGO	15	o1740_OPHIOPOGO	0.03678872570629
45	o1907_OPHIOPOGO	15	o1740_OPHIOPOGO	0.03775239220796
46	c5906_COPTIDIS RH	16	c5840_COPTIDIS RH	0.06318261875991
47	e2911_EUCOMMIAE	17	e2770_EUCOMMIAE	0.1020874586639
48	e2911_EUCOMMIAE	17	e2770_EUCOMMIAE	0.1025314880004
49	e2911_EUCOMMIAE	17	m1710_MAGNOLIAE	0.08704342306679
50	e2911_EUCOMMIAE	17	m1710_MAGNOLIAE	0.08400380044749

Liste zu ATR Dendogramm 1.

	Spektrum	Im Cluster	Spektrum außerhalb	Orig. Dist.
1	s1710_SALVIAE MIL	1	s1530_SALVIAE MIL	0.02030450124326
2	s1710_SALVIAE MIL	2	s1530_SALVIAE MIL	0.02196224249578
3	s1710_SALVIAE MIL	2	s1530_SALVIAE MIL	0.02030450124326
4	s1710_SALVIAE MIL	2	s1530_SALVIAE MIL	0.02310270956474
5	o1810_OPHIOPOGO	3	o1650_OPHIOPOGO	0.03437711461704
6	o1810_OPHIOPOGO	3	o1810_OPHIOPOGO	0.03704628081087
7	o1650_OPHIOPOGO	4	o1650_OPHIOPOGO	0.03138475609635
8	o1650_OPHIOPOGO	5	o1650_OPHIOPOGO	0.03138475609635
9	o1650_OPHIOPOGO	5	o1810_OPHIOPOGO	0.03338864124436
10	o1740_OPHIOPOGO	5	o1740_OPHIOPOGO	0.03811172007245
11	o1740_OPHIOPOGO	5	o1740_OPHIOPOGO	0.03546675293163
12	o1650_OPHIOPOGO	6	o1650_OPHIOPOGO	0.03138475609635
13	o1810_OPHIOPOGO	6	o1650_OPHIOPOGO	0.03338864124436
14	o1650_OPHIOPOGO	7	o1650_OPHIOPOGO	0.03138475609635
15	o1650_OPHIOPOGO	7	o1740_OPHIOPOGO	0.0435151214193
16	o1650_OPHIOPOGO	7	o1810_OPHIOPOGO	0.04299451369637
17	o1650_OPHIOPOGO	7	o1810_OPHIOPOGO	0.03338864124436
18	o1740_OPHIOPOGO	7	o1650_OPHIOPOGO	0.04458387588685
19	o1740_OPHIOPOGO	7	o1740_OPHIOPOGO	0.03811172007245
20	o1740_OPHIOPOGO	7	o1740_OPHIOPOGO	0.04163387141211
21	o1740_OPHIOPOGO	7	o1740_OPHIOPOGO	0.03546675293163
22	o1740_OPHIOPOGO	7	o1810_OPHIOPOGO	0.04297219863063
23	o1740_OPHIOPOGO	7	o1810_OPHIOPOGO	0.04040602800119
24	o1740_OPHIOPOGO	7	o1810_OPHIOPOGO	0.03958915768912
25	o1907_OPHIOPOGO	7	o1740_OPHIOPOGO	0.04668569425506
26	o1907_OPHIOPOGO	7	o1740_OPHIOPOGO	0.05109334349451
27	o1907_OPHIOPOGO	7	o1740_OPHIOPOGO	0.0484358343705
28	o1907_OPHIOPOGO	7	o1810_OPHIOPOGO	0.04741236600449
29	o1904_OPHIOPOGO	8	o1904_OPHIOPOGO	0.08344632785884
30	o1907_OPHIOPOGO	9	o1904_OPHIOPOGO	0.07871371097302
31	o1907_OPHIOPOGO	9	o1904_OPHIOPOGO	0.08761443130766
32	c5730_COPTIDIS RH	10	c5930_COPTIDIS RH	0.05322021612551
33	c5730_COPTIDIS RH	10	c5930_COPTIDIS RH	0.05408655158562
34	c5730_COPTIDIS RH	10	c5930_COPTIDIS RH	0.05328971009209
35	c5730_COPTIDIS RH	10	c5930_COPTIDIS RH	0.0593124007893
36	c5730_COPTIDIS RH	10	c5930_COPTIDIS RH	0.05781598005244
37	c5730_COPTIDIS RH	10	c5930_COPTIDIS RH	0.05795465550641
38	c5840_COPTIDIS RH	10	c5930_COPTIDIS RH	0.05920114511849
39	c5840_COPTIDIS RH	10	c5930_COPTIDIS RH	0.05735812877925
40	c5840_COPTIDIS RH	10	c5930_COPTIDIS RH	0.05687646670411
41	o1650_OPHIOPOGO	11	o1650_OPHIOPOGO	0.03138475609635
42	o1650_OPHIOPOGO	11	o1810_OPHIOPOGO	0.03338864124436
43	o1650_OPHIOPOGO	12	o1810_OPHIOPOGO	0.07396945468181
44	o1650_OPHIOPOGO	12	o1810_OPHIOPOGO	0.0752108026086
45	o1740_OPHIOPOGO	12	o1740_OPHIOPOGO	0.06872356455015
46	o1740_OPHIOPOGO	12	o1810_OPHIOPOGO	0.07808767661583
47	o1650_OPHIOPOGO	13	o1650_OPHIOPOGO	0.03138475609635
48	o1650_OPHIOPOGO	13	o1740_OPHIOPOGO	0.04458387588685
49	o1810_OPHIOPOGO	13	o1650_OPHIOPOGO	0.04299451369637
50	o1810_OPHIOPOGO	13	o1740_OPHIOPOGO	0.04297219863063

Liste zu ATR Dendogramm 2.

	Spektrum	Im Cluster	Spektrum außerhalb	Orig. Dist.
1	o1810_OPHIOPOGO	1	o1740_OPHIOPOGO	0.1063842051141
2	o1740_OPHIOPOGO	2	o1650_OPHIOPOGO	0.1392387062926
3	o1740_OPHIOPOGO	2	o1740_OPHIOPOGO	0.1371303809716
4	o1740_OPHIOPOGO	2	o1810_OPHIOPOGO	0.1306512705237
5	o1740_OPHIOPOGO	2	o1810_OPHIOPOGO	0.1063842051141
6	o1740_OPHIOPOGO	2	o1810_OPHIOPOGO	0.1300684482218
7	o1740_OPHIOPOGO	2	o1907_OPHIOPOGO	0.1372749748101
8	o1740_OPHIOPOGO	2	o1907_OPHIOPOGO	0.1312074073581
9	o1907_OPHIOPOGO	3	o1810_OPHIOPOGO	0.1395198324623
10	o1907_OPHIOPOGO	3	o1907_OPHIOPOGO	0.1451877821866
11	o1740_OPHIOPOGO	4	o1810_OPHIOPOGO	0.1306512705237
12	o1740_OPHIOPOGO	4	o1810_OPHIOPOGO	0.1063842051141
13	o1740_OPHIOPOGO	4	o1810_OPHIOPOGO	0.1300684482218
14	o1740_OPHIOPOGO	5	o1650_OPHIOPOGO	0.1472679437873
15	o1740_OPHIOPOGO	5	o1740_OPHIOPOGO	0.1575186795557
16	o1740_OPHIOPOGO	5	o1740_OPHIOPOGO	0.1469559209371
17	o1740_OPHIOPOGO	5	o1810_OPHIOPOGO	0.1364328233279
18	o1740_OPHIOPOGO	5	o1650_OPHIOPOGO	0.1542166614032
19	o1740_OPHIOPOGO	5	o1650_OPHIOPOGO	0.1339714199713
20	o1740_OPHIOPOGO	5	o1740_OPHIOPOGO	0.1371303809716
21	o1740_OPHIOPOGO	5	o1810_OPHIOPOGO	0.121807279718
22	o1740_OPHIOPOGO	5	o1907_OPHIOPOGO	0.1590112833992
23	o1810_OPHIOPOGO	5	o1650_OPHIOPOGO	0.1442414992164
24	o1810_OPHIOPOGO	5	o1650_OPHIOPOGO	0.1325129916239
25	o1810_OPHIOPOGO	5	o1740_OPHIOPOGO	0.1300684482218
26	o1810_OPHIOPOGO	5	o1740_OPHIOPOGO	0.146223677753
27	o1810_OPHIOPOGO	5	o1810_OPHIOPOGO	0.1225293271151
28	o1810_OPHIOPOGO	5	o1907_OPHIOPOGO	0.1533320602461
29	o1904_OPHIOPOGO	6	o1907_OPHIOPOGO	0.1578855814532
30	o1650_OPHIOPOGO	7	o1650_OPHIOPOGO	0.2289603125707
31	o1650_OPHIOPOGO	7	o1650_OPHIOPOGO	0.2282460192683
32	o1650_OPHIOPOGO	7	o1740_OPHIOPOGO	0.2232473887333
33	o1650_OPHIOPOGO	7	o1740_OPHIOPOGO	0.222709702051
34	o1650_OPHIOPOGO	7	o1740_OPHIOPOGO	0.2147460987493
35	o1650_OPHIOPOGO	7	o1810_OPHIOPOGO	0.2067822013825
36	o1650_OPHIOPOGO	7	o1810_OPHIOPOGO	0.201667108603
37	o1650_OPHIOPOGO	7	o1907_OPHIOPOGO	0.1843345774975
38	o1650_OPHIOPOGO	7	o1907_OPHIOPOGO	0.2107515646195
39	o1650_OPHIOPOGO	7	o1907_OPHIOPOGO	0.2153107858322
40	o1904_OPHIOPOGO	8	o1650_OPHIOPOGO	0.1953545720915
41	o1904_OPHIOPOGO	8	o1650_OPHIOPOGO	0.2197553662972
42	o1904_OPHIOPOGO	8	o1740_OPHIOPOGO	0.228790111012
43	o1904_OPHIOPOGO	8	o1740_OPHIOPOGO	0.1561346658168
44	o1904_OPHIOPOGO	8	o1810_OPHIOPOGO	0.1766372943193
45	o1904_OPHIOPOGO	8	o1810_OPHIOPOGO	0.2156459163228
46	o1904_OPHIOPOGO	8	o1907_OPHIOPOGO	0.2253239835325
47	o1650_OPHIOPOGO	9	o1740_OPHIOPOGO	0.2443623836639
48	o1650_OPHIOPOGO	10	o1650_OPHIOPOGO	0.2456631282681
49	o1650_OPHIOPOGO	10	o1740_OPHIOPOGO	0.2285674076137
50	o1907_OPHIOPOGO	11	o1740_OPHIOPOGO	0.2344141794164

Liste zu ATR Dendogramm 3.

	Spektrum	Im Cluster	Spektrum außerhalb	Orig. Dist.
1	o1810_OPHIOPOGO	1	o1740_OPHIOPOGO	0.105581450414
2	p1904_PAEONIAE R	2	p1720_PAEONIAE R	0.1297231612592
3	p1904_PAEONIAE R	2	p1904_PAEONIAE R	0.127969646601
4	p1320_PAEONIAE R	3	p1320_PAEONIAE R	0.1193448058252
5	o1740_OPHIOPOGO	4	o1650_OPHIOPOGO	0.138696167963
6	o1740_OPHIOPOGO	4	o1740_OPHIOPOGO	0.1371566032863
7	o1740_OPHIOPOGO	4	o1810_OPHIOPOGO	0.1307707958086
8	o1740_OPHIOPOGO	4	o1810_OPHIOPOGO	0.105581450414
9	o1740_OPHIOPOGO	4	o1810_OPHIOPOGO	0.1310711289229
10	o1740_OPHIOPOGO	4	o1907_OPHIOPOGO	0.1354689433843
11	o1740_OPHIOPOGO	4	o1907_OPHIOPOGO	0.1296029833365
12	o1907_OPHIOPOGO	5	o1810_OPHIOPOGO	0.1334532720811
13	o1907_OPHIOPOGO	5	o1907_OPHIOPOGO	0.1395243140761
14	p1320_PAEONIAE R	6	p1320_PAEONIAE R	0.1193448058252
15	p1920_PAEONIAE R	7	p1320_PAEONIAE R	0.1272551364941
16	p1920_PAEONIAE R	7	p1904_PAEONIAE R	0.1251682724705
17	p1904_PAEONIAE R	8	p1720_PAEONIAE R	0.138616032686 8
18	p1904_PAEONIAE R	8	p1720_PAEONIAE R	0.1297231612592
19	p1904_PAEONIAE R	8	p1904_PAEONIAE R	0.127969646601
20	p1920_PAEONIAE R	9	p1720_PAEONIAE R	0.135575817546
21	o1740_OPHIOPOGO	10	o1810_OPHIOPOGO	0.105581450414
22	p1320_PAEONIAE R	11	p1320_PAEONIAE R	0.1193448058252
23	p1320_PAEONIAE R	11	p1720_PAEONIAE R	0.1230899766448
24	p1904_PAEONIAE R	11	p1920_PAEONIAE R	0.1251682724705
25	p1904_PAEONIAE R	12	p1904_PAEONIAE R	0.127969646601
26	p1720_PAEONIAE R	13	p1320_PAEONIAE R	0.1230899766448
27	p1720_PAEONIAE R	13	p1904_PAEONIAE R	0.1285624503724
28	p1320_PAEONIAE R	14	p1320_PAEONIAE R	0.1193448058252
29	p1320_PAEONIAE R	14	p1320_PAEONIAE R	0.1409710949062
30	p1320_PAEONIAE R	14	p1720_PAEONIAE R	0.1230899766448
31	p1320_PAEONIAE R	14	p1720_PAEONIAE R	0.1358048394197
32	p1320_PAEONIAE R	14	p1920_PAEONIAE R	0.1272551364941
33	p1904_PAEONIAE R	14	p1904_PAEONIAE R	0.1414260524958
34	p1904_PAEONIAE R	14	p1720_PAEONIAE R	0.1285624503724
35	p1904_PAEONIAE R	14	p1720_PAEONIAE R	0.1411953159969
36	p1904_PAEONIAE R	14	p1904_PAEONIAE R	0.127969646601
37	p1904_PAEONIAE R	14	p1920_PAEONIAE R	0.1251682724705
38	p1904_PAEONIAE R	14	p1920_PAEONIAE R	0.1381013265446
39	p1908_PAEONIAE R	14	p1920_PAEONIAE R	0.146720137499 4
40	o1740_OPHIOPOGO	15	o1650_OPHIOPOGO	0.1474215955829
41	o1740_OPHIOPOGO	15	o1740_OPHIOPOGO	0.1479128127083
42	o1740_OPHIOPOGO	15	o1810_OPHIOPOGO	0.1356688792941
43	o1740_OPHIOPOGO	15	o1650_OPHIOPOGO	0.1334087029662
44	o1740_OPHIOPOGO	15	o1740_OPHIOPOGO	0.1371566032863
45	o1740_OPHIOPOGO	15	o1810_OPHIOPOGO	0.1201992545653
46	o1810_OPHIOPOGO	15	o1650_OPHIOPOGO	0.1425150757495
47	o1810_OPHIOPOGO	15	o1650_OPHIOPOGO	0.1285424325287
48	o1810_OPHIOPOGO	15	o1740_OPHIOPOGO	0.1310711289229
49	o1810_OPHIOPOGO	15	o1740_OPHIOPOGO	0.1453984351708
50	o1810_OPHIOPOGO	15	o1810_OPHIOPOGO	0.1207400800522

Liste zu ATR Dendogramm 4.

Abb. 45: *Liste der Spektren, die näher an einem Einzelspektrum außerhalb des direkt verknüpften Clusters liegen, als an diesem Cluster selbst.*

6.1.2 IDENT Methode

Neben der Clusteranalyse wird zur Auswertung der Spektren die IDENT Methode aus OPUS 6.5 (siehe Kapitel 4.3.3) herangezogen. Im Zuge dieser Arbeit werden mehrere IDENT Methoden erstellt, wobei nachfolgend eine optimierte Methode näher erläutert wird.

Der Screenshot (Abbildung 46) zeigt die Parameter zur Methodenerstellung des Identitätstests. Dabei wurde zur Berechnung erneut der Schwerpunkt auf Wellenzahlenbereich von 1800 cm^{-1} bis 399 cm^{-1} gelegt und als Datenvorbehandlung die erste Ableitung der vektornormierten Spektren gewählt. Wie in Kapitel 4.3.3 schon erwähnt, kommt hier nur die Methode der Faktorisierung in Frage.

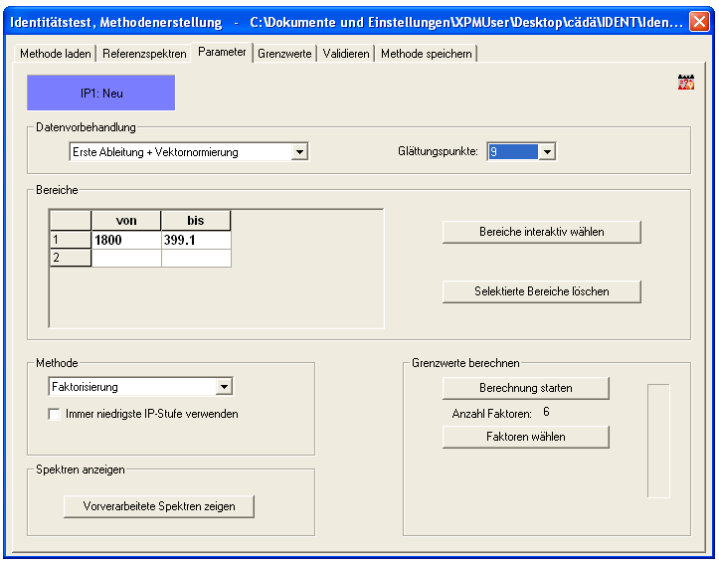
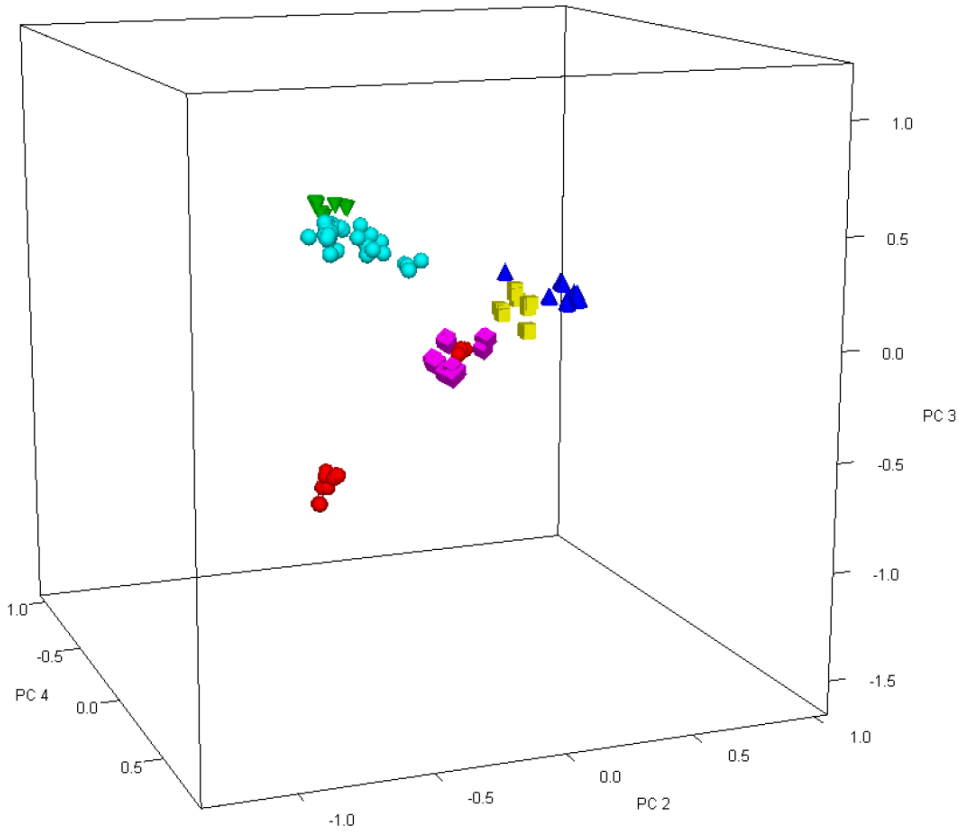


Abb. 46: *Identitätstest der ATR-Spektren, Methodenerstellung.*

Der Score Plot (Abbildung 47) verdeutlicht die Verteilung der Faktoren 2, 3 und 4 im dreidimensionalen Raum, wobei alle Spektren aussagekräftige Gruppen bilden und sich somit eindeutig zuordnen lassen.

Im Validierungsbericht (Abbildung 48) werden neben dem Ergebnis der Berechnung, alle Parameter des Identitätstests dokumentiert.



Farbe	Faktoren
rot	ANGELICAE SINENSIS RX
grün	ATRACTYLODIS MACROCEPHALAE RH
blau	COPTIDIS RH
gelb	MAGNOLIAE OFFICINALIS CX
türkis	OPHIOPOGONIS RX
magenta	SALVIAE MILTIORRHIZAE RX

Abb. 47: *3D-Faktorenansicht der ATR-Rohdrogenspektren.*

```
                          IdentATRRohdrogen1_Neu.V01.0
                           Validation Report
                          ===================

File name:                                IdentATRRohdrogen1.FAA
Path:                                     C:\Dokumente und
Einstellungen\XPMUser\Desktop\IDENT
Stored (date; time):                      31/12/2010; 16:13:43
Operator name:                            Default
Library:                                  Neu
Always use lowest IP level:               No


Parameters of library Neu:
        Algorithm:                                Factorization, 6 Factors
(2,3,4,5,7,8)
        Vector normalized spectra:                Yes
        From:                                     1800.04
          to:                                     399.051
        Order of Internal Derivative:             1
        Smoothing Points for Internal Derivative: 9

        Eigen-Values (not used ones are set to <0):
                                                   -5.66979
                                                   0.773178
                                                   0.523941
                                                   0.412941
                                                   0.228099
                                                   -0.197658
                                                   0.116743
                                                   0.0776463


Check Original Spectra
======================

All groups can be uniquely identified


*****************************************************************************
*****************************************************************************


Summary:
--------
Original Spectra, which can be uniquely identified:   127 of 127
From following Groups, all Original Spectra can be uniquely identified:
 a2310_AN
 a6230_AT
 c5730_CO
 e2770_EU
 m1620_MA
 o1650_OP
 p1320_PA
 s1003_SA




                                      Seite 1
```

Abb. 48: *Bericht des Identitätstests der ATR-Rohdrogenspektren.*

6.2 Ergebnisse der NIR-Messungen

Im folgenden Kapitel wird versucht die aufgenommenen Spektren der pulverisierten Rohdrogen mittels diffuser Reflexion im nahen Infrarotbereich auszuwerten. Wie sich herausstellt, hat diese Methode der Charakterisierung gegenüber der ATR-Technik einige Nachteile: Obwohl die Messungen im nahen Infrarotbereich einen großen Wellenzahlenbereich (12000 cm^{-1} – 4000 cm^{-1}) abdecken, ist deren Informationsgehalt, wie aus Abbildung 49 ersichtlich, verglichen mit denen der ATR-Messungen (Abbildung 40) eher gering. Weiters können Arzneidrogen, die aufgrund ihrer hohen Feuchte nicht vermahlen werden können, auch nicht vermessen werden. Letztendlich sind die Spektren untereinander zu ähnlich, was eine eindeutige Identifizierung deutlich erschwert.

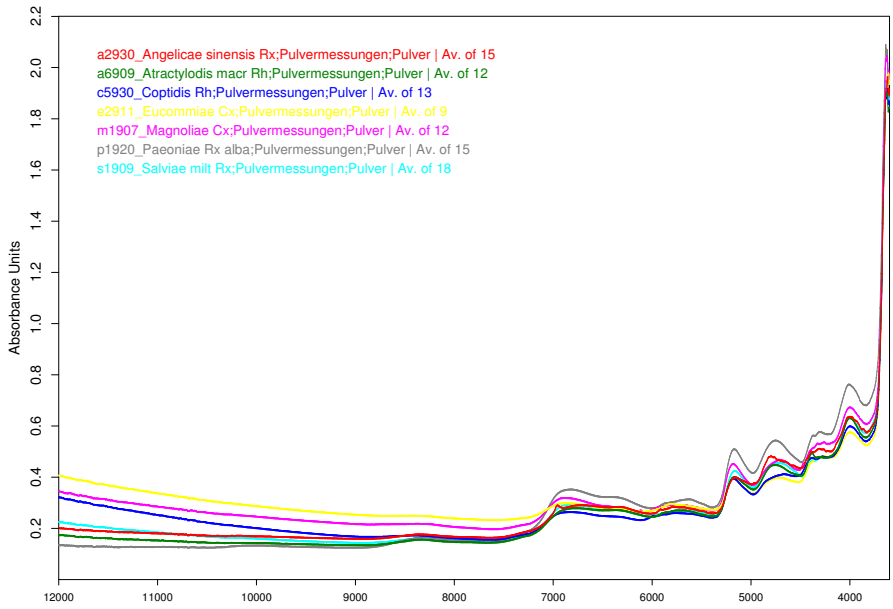


Abb. 49: *NIR-Mittelwertspektren aller Rohdrogen.*

6.2.1 Clusteranalyse

Gegenüber der ATR-Technik weisen die in diffuser Reflexion gemessenen Spektren eine zu geringe Heterogenität auf, um sinnvolle Cluster zu erhalten. Die folgenden Dendogramme werden wieder einerseits mit verschiedenen Wellenzahlenbereichen gerechnet, andererseits wird auch versucht die spektralen Distanzen mittels Faktorisierung zu berechnen. Eine Liste der Spektren (rote Zahlen), die näher an einem Einzelspektrum außerhalb des direkt verknüpften Clusters liegen, als an diesem Cluster selbst, findet sich in Abbildung 54.

Für Dendogramm 1 (Abbildung 50) und Dendogramm 3 (Abbildung 52) wird der gesamte Wellenzahlenbereich von 12003 cm^{-1} bis 3599 cm^{-1}, für Dendogramm 2 (Abbildung 51) und Dendogramm 4 (Abbildung 53) der gekürzt Wellenzahlenbereich von 8504 cm^{-1} bis 3599 cm^{-1} zur Berechnung herangezogen. Für Dendogramm 3 und Dendogramm 4 kommt zusätzlich die Methode der Faktorisierung zum Einsatz, jedoch ist in keinem dieser Dendogramme eine eindeutige Gruppenbildung ersichtlich.

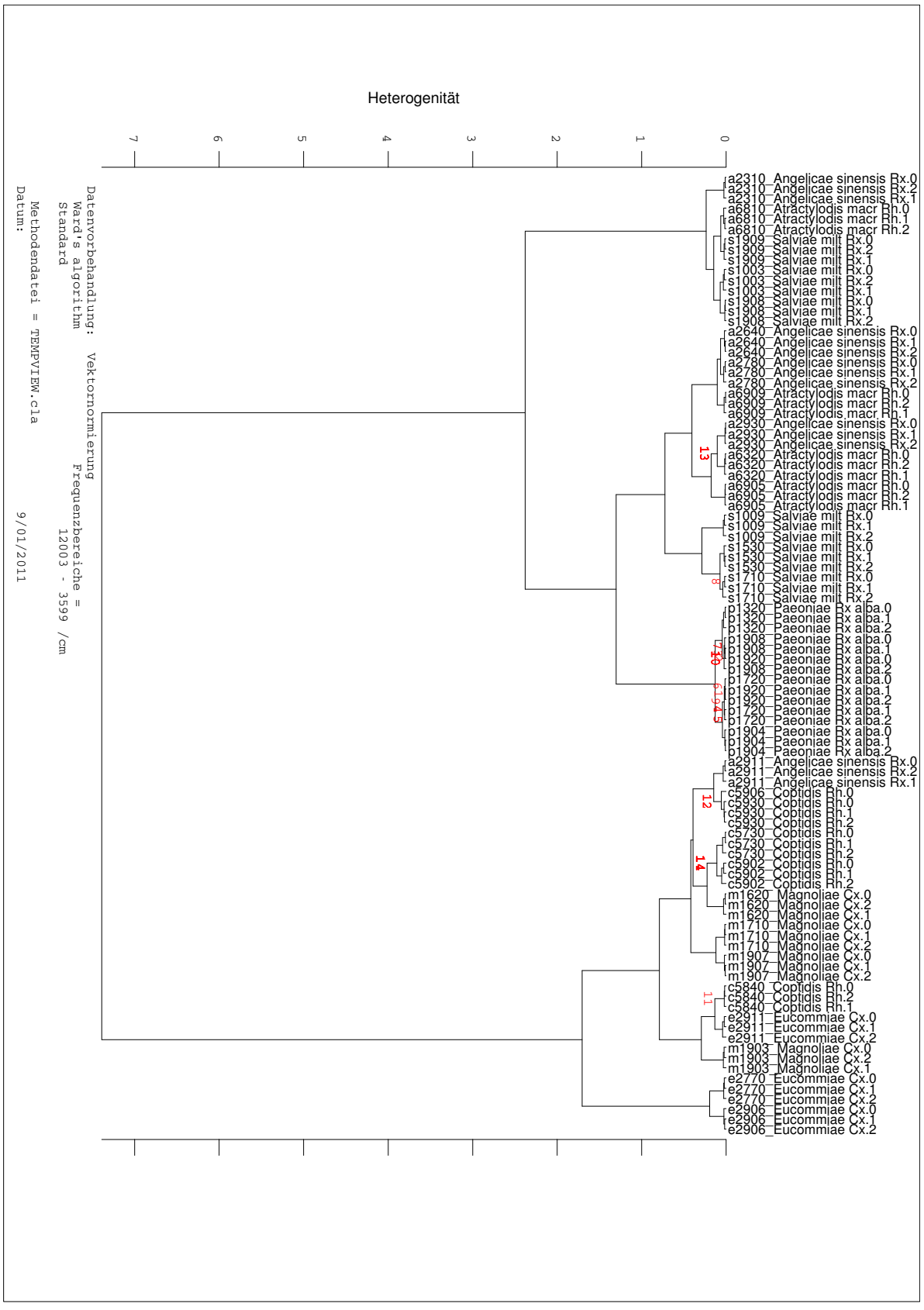


Abb. 50: *NIR-Dendogramm 1.*

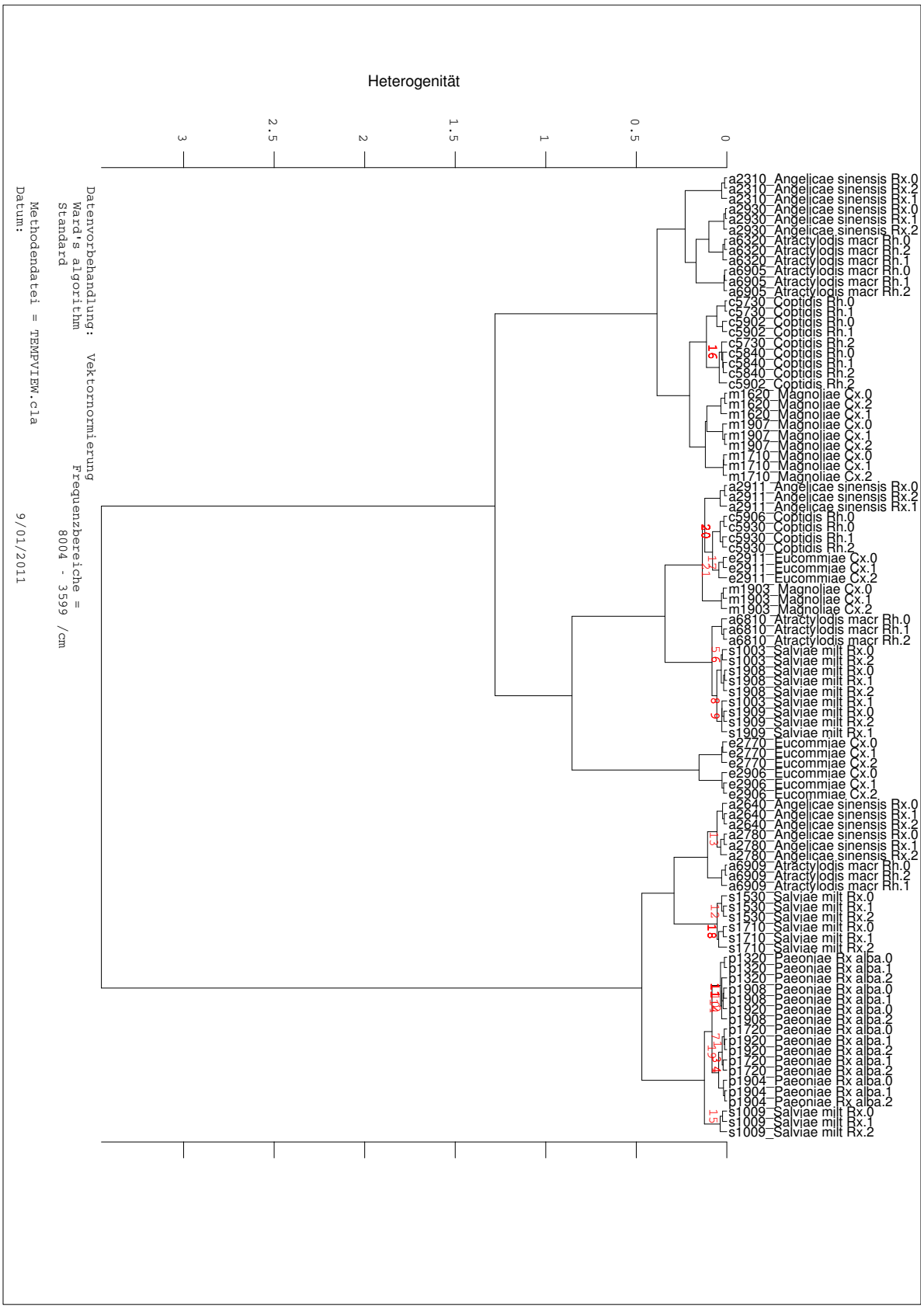


Abb. 51: *NIR-Dendogramm 2.*

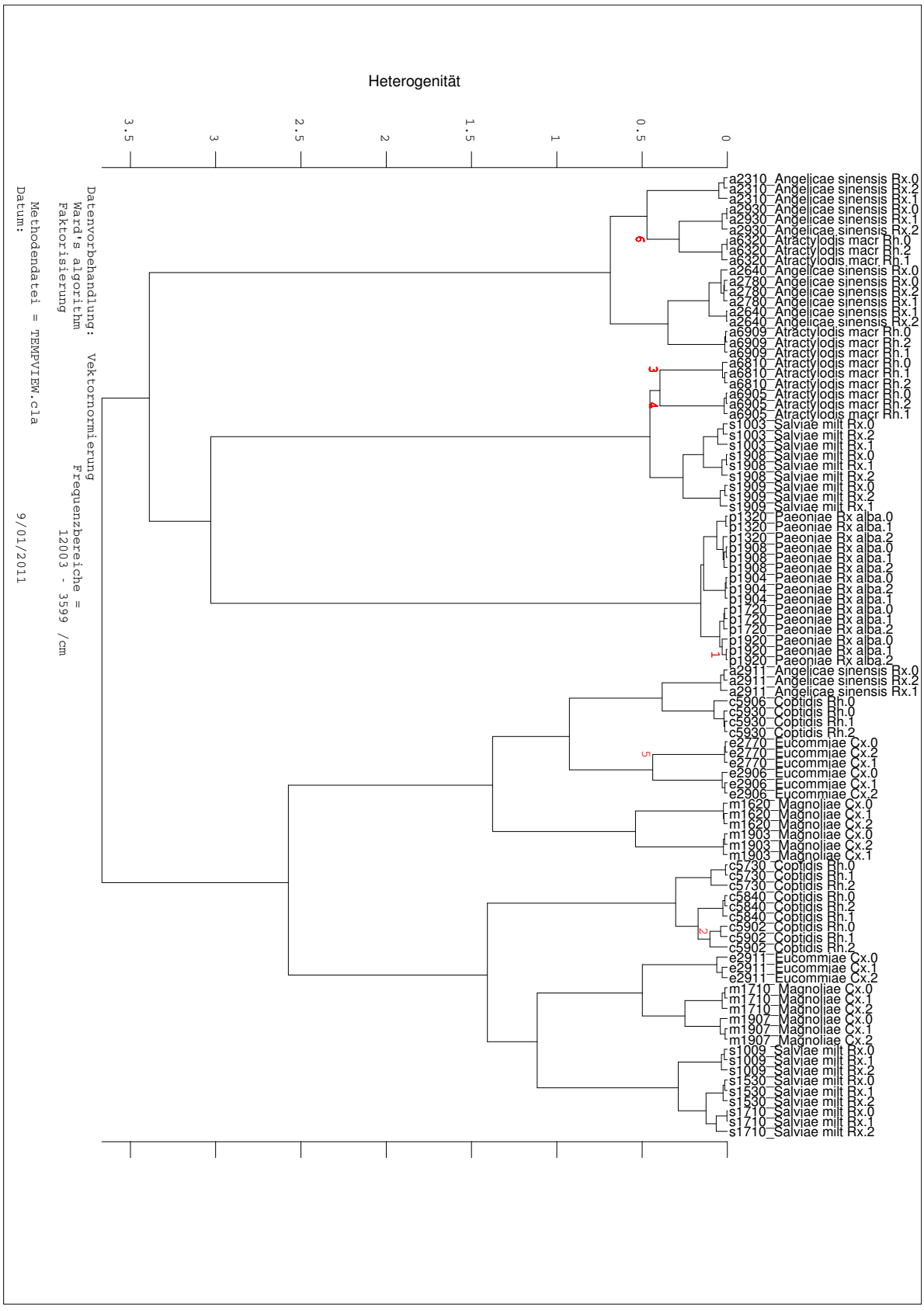


Abb. 52: *NIR-Dendogramm 3.*

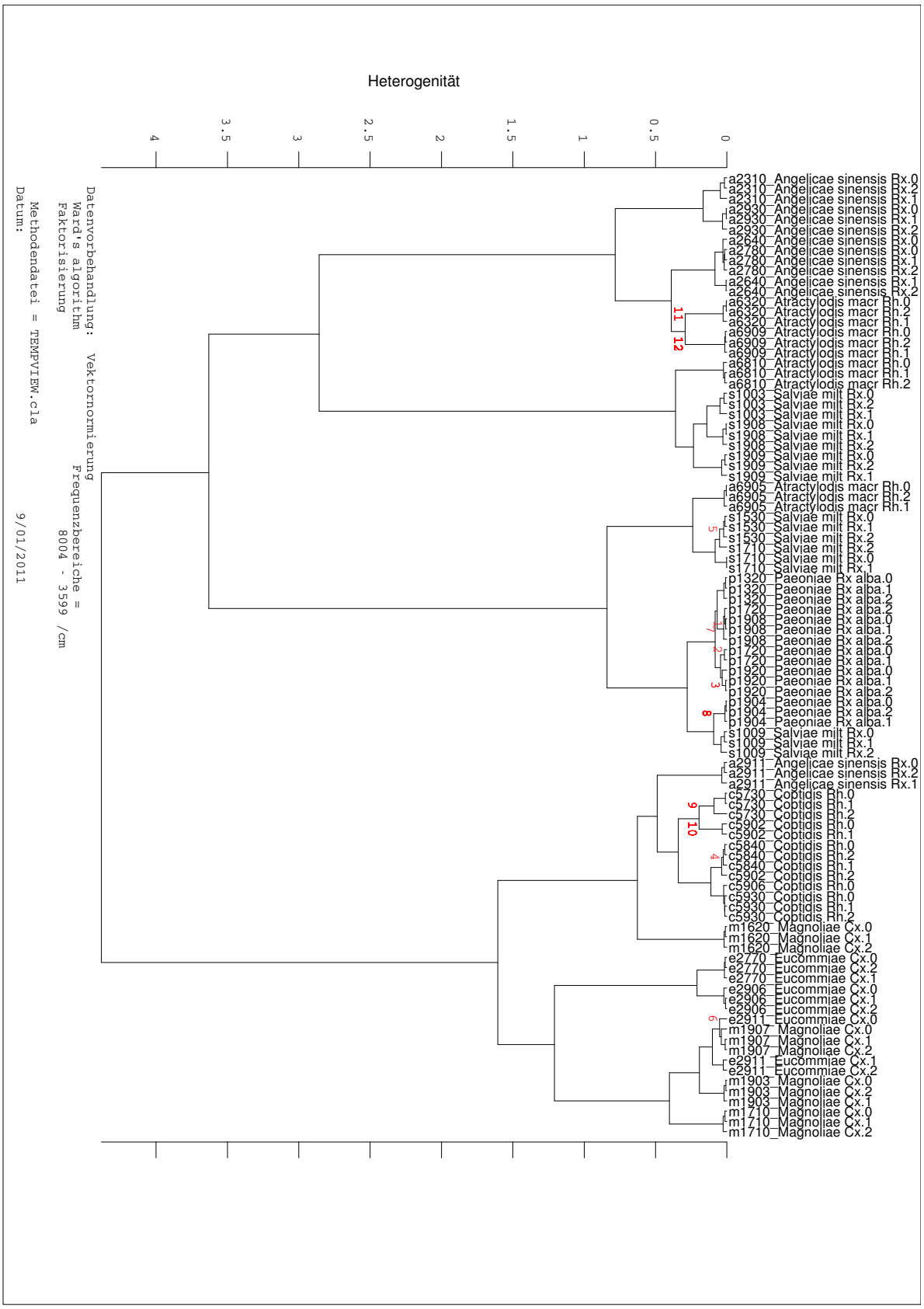


Abb. 53: *NIR-Dendogramm 4.*

	Spektrum	Im Cluster	Spektrum außerhalb	Orig. Dist.
1	p1920_Paeoniae Rx	1	p1920_Paeoniae Rx	0.01241971761634
2	p1920_Paeoniae Rx	2	p1920_Paeoniae Rx	0.01241971761634
3	p1920_Paeoniae Rx	3	p1920_Paeoniae Rx	0.01241971761634
4	p1720_Paeoniae Rx	4	p1720_Paeoniae Rx	0.01607173736234
5	p1720_Paeoniae Rx	4	p1920_Paeoniae Rx	0.01737697453342
6	p1720_Paeoniae Rx	5	p1920_Paeoniae Rx	0.01532458318452
7	p1720_Paeoniae Rx	5	p1920_Paeoniae Rx	0.01833132961554
8	p1920_Paeoniae Rx	6	p1920_Paeoniae Rx	0.01241971761634
9	p1908_Paeoniae Rx	7	p1920_Paeoniae Rx	0.01894483691754
10	p1920_Paeoniae Rx	7	p1920_Paeoniae Rx	0.01241971761634
11	s1710_Salviae milt	8	s1530_Salviae milt	0.03026619805768
12	p1920_Paeoniae Rx	9	p1920_Paeoniae Rx	0.01241971761634
13	p1908_Paeoniae Rx	10	p1720_Paeoniae Rx	0.01977229460276
14	p1908_Paeoniae Rx	10	p1920_Paeoniae Rx	0.02273832553468
15	p1908_Paeoniae Rx	10	p1920_Paeoniae Rx	0.01894483691754
16	p1920_Paeoniae Rx	10	p1720_Paeoniae Rx	0.02124501970111
17	p1920_Paeoniae Rx	10	p1720_Paeoniae Rx	0.02150668393583
18	p1920_Paeoniae Rx	10	p1920_Paeoniae Rx	0.01986850346571
19	p1920_Paeoniae Rx	10	p1920_Paeoniae Rx	0.01241971761634
20	c5840_Coptidis Rh.0	11	c5730_Coptidis Rh.0	0.05429175420946
21	c5906_Coptidis Rh.0	12	m1907_Magnoliae C	0.05559466882089
22	c5906_Coptidis Rh.0	12	m1907_Magnoliae C	0.05861096649328
23	c5930_Coptidis Rh.0	12	c5730_Coptidis Rh.2	0.05701815046757
24	c5930_Coptidis Rh.2	12	c5730_Coptidis Rh.2	0.05798924238885
25	a6320_Atractylodis	13	a2640_Angelicae sin	0.04959220743373
26	a6320_Atractylodis	13	a2640_Angelicae sin	0.04216460578945
27	a6320_Atractylodis	13	a2640_Angelicae sin	0.04211250559992
28	a6320_Atractylodis	13	a2640_Angelicae sin	0.04728540113186
29	a6320_Atractylodis	13	a2640_Angelicae sin	0.04470907051336
30	a6320_Atractylodis	13	a2640_Angelicae sin	0.0416476663974
31	a6320_Atractylodis	13	a2640_Angelicae sin	0.04757425089393
32	a6320_Atractylodis	13	a2640_Angelicae sin	0.04318781783245
33	a6320_Atractylodis	13	a2640_Angelicae sin	0.04217598332974
34	c5730_Coptidis Rh.0	14	c5840_Coptidis Rh.0	0.05429175420946
35	c5730_Coptidis Rh.0	14	c5840_Coptidis Rh.1	0.06153754582916
36	c5730_Coptidis Rh.0	14	c5840_Coptidis Rh.2	0.05501277126251
37	c5730_Coptidis Rh.1	14	c5840_Coptidis Rh.0	0.05862045052433
38	c5730_Coptidis Rh.1	14	c5840_Coptidis Rh.1	0.06784039873699
39	c5730_Coptidis Rh.1	14	c5840_Coptidis Rh.2	0.06042589581007
40	c5730_Coptidis Rh.2	14	c5840_Coptidis Rh.0	0.05886790219523
41	c5730_Coptidis Rh.2	14	c5840_Coptidis Rh.1	0.06275829851309
42	c5730_Coptidis Rh.2	14	c5840_Coptidis Rh.2	0.05798626952214
43	c5730_Coptidis Rh.2	14	c5930_Coptidis Rh.0	0.05701815046757
44	c5730_Coptidis Rh.2	14	c5930_Coptidis Rh.1	0.05955056841676
45	c5730_Coptidis Rh.2	14	c5930_Coptidis Rh.2	0.05798924238885
46	c5902_Coptidis Rh.0	14	m1710_Magnoliae C	0.06993104808618
47	c5902_Coptidis Rh.1	14	m1710_Magnoliae C	0.05927081734811
48	c5902_Coptidis Rh.1	14	m1710_Magnoliae C	0.06170023006869
49	c5902_Coptidis Rh.1	14	m1710_Magnoliae C	0.06472694250676
50	c5902_Coptidis Rh.2	14	c5930_Coptidis Rh.0	0.06262550089321

Liste zu NIR Dendogramm 1.

	Spektrum	Im Cluster	Spektrum außerhalb	Orig. Dist.
1	p1920_Paeoniae Rx	1	p1920_Paeoniae Rx	0.01363764976354
2	p1920_Paeoniae Rx	2	p1920_Paeoniae Rx	0.01363764976354
3	p1720_Paeoniae Rx	3	p1720_Paeoniae Rx	0.01933971842092
4	p1720_Paeoniae Rx	3	p1920_Paeoniae Rx	0.01951684562027
5	p1720_Paeoniae Rx	4	p1908_Paeoniae Rx	0.01965384091888
6	p1720_Paeoniae Rx	4	p1920_Paeoniae Rx	0.01848734996368
7	s1003_Salviae milt	5	s1908_Salviae milt	0.01890843197271
8	s1003_Salviae milt	6	s1908_Salviae milt	0.02140172192578
9	s1003_Salviae milt	6	s1908_Salviae milt	0.0192080936933
10	p1920_Paeoniae Rx	7	p1920_Paeoniae Rx	0.01363764976354
11	s1003_Salviae milt	8	s1908_Salviae milt	0.02030809651413
12	s1003_Salviae milt	8	s1908_Salviae milt	0.02387439589784
13	s1909_Salviae milt	9	s1908_Salviae milt	0.02168924756229
14	s1909_Salviae milt	9	s1909_Salviae milt	0.01902502996509
15	p1920_Paeoniae Rx	10	p1920_Paeoniae Rx	0.01363764976354
16	p1908_Paeoniae Rx	11	p1320_Paeoniae Rx	0.02056773493885
17	p1908_Paeoniae Rx	11	p1320_Paeoniae Rx	0.01965192297269
18	p1908_Paeoniae Rx	11	p1720_Paeoniae Rx	0.01965384091888
19	p1908_Paeoniae Rx	11	p1920_Paeoniae Rx	0.02080313502727
20	p1920_Paeoniae Rx	11	p1320_Paeoniae Rx	0.01935576757597
21	p1920_Paeoniae Rx	11	p1720_Paeoniae Rx	0.02079918122799
22	p1920_Paeoniae Rx	11	p1920_Paeoniae Rx	0.02161910255624
23	p1920_Paeoniae Rx	11	p1920_Paeoniae Rx	0.01363764976354
24	s1530_Salviae milt	12	s1710_Salviae milt	0.023462649501
25	a2780_Angelicae sin	13	a2640_Angelicae sin	0.02694029199595
26	p1920_Paeoniae Rx	14	p1920_Paeoniae Rx	0.01363764976354
27	s1009_Salviae milt	15	p1920_Paeoniae Rx	0.0309601411744
28	c5730_Coptidis Rh.2	16	c5730_Coptidis Rh.0	0.03078613173502
29	c5840_Coptidis Rh.1	16	c5930_Coptidis Rh.0	0.02982559744877
30	c5840_Coptidis Rh.1	16	c5930_Coptidis Rh.1	0.03030163059007
31	c5840_Coptidis Rh.1	16	c5930_Coptidis Rh.2	0.03067362994576
32	c5840_Coptidis Rh.2	16	c5930_Coptidis Rh.0	0.03095869923584
33	e2911_Eucommiae	17	m1907_Magnoliae C	0.03172506986546
34	s1710_Salviae milt	18	s1530_Salviae milt	0.03282912611238
35	s1710_Salviae milt	18	s1530_Salviae milt	0.023462649501
36	s1710_Salviae milt	18	s1530_Salviae milt	0.0248424864469
37	s1710_Salviae milt	18	s1530_Salviae milt	0.03467456845642
38	s1710_Salviae milt	18	s1530_Salviae milt	0.03366248399005
39	p1920_Paeoniae Rx	19	p1920_Paeoniae Rx	0.01363764976354
40	c5906_Coptidis Rh.0	20	c5840_Coptidis Rh.1	0.03385974588097
41	c5906_Coptidis Rh.0	20	c5840_Coptidis Rh.2	0.03447066852631
42	c5930_Coptidis Rh.0	20	c5840_Coptidis Rh.1	0.02982559744877
43	c5930_Coptidis Rh.0	20	c5840_Coptidis Rh.2	0.03095869923584
44	c5930_Coptidis Rh.1	20	c5840_Coptidis Rh.0	0.03484662430579
45	c5930_Coptidis Rh.1	20	c5840_Coptidis Rh.1	0.03030163059007
46	c5930_Coptidis Rh.1	20	c5840_Coptidis Rh.2	0.03557947768684
47	c5930_Coptidis Rh.2	20	c5840_Coptidis Rh.0	0.03626616841208
48	c5930_Coptidis Rh.2	20	c5840_Coptidis Rh.1	0.03067362994576
49	c5930_Coptidis Rh.2	20	c5840_Coptidis Rh.2	0.03360889710116
50	e2911_Eucommiae	21	m1907_Magnoliae C	0.03172506986546

Liste zu NIR Dendogramm 2.

	Spektrum	Im Cluster	Spektrum außerhalb	Orig. Dist.
1	p1920_Paeoniae Rx	1	p1720_Paeoniae Rx	0.01860738598617
2	p1920_Paeoniae Rx	1	p1720_Paeoniae Rx	0.02034725580446
3	c5902_Coptidis Rh.0	2	c5840_Coptidis Rh.0	0.06690840058864
4	a6810_Atractylodis	3	s1003_Salviae milt	0.1167675434019
5	a6810_Atractylodis	3	s1003_Salviae milt	0.1339792033945
6	a6810_Atractylodis	3	s1909_Salviae milt	0.111720402266
7	a6810_Atractylodis	3	s1909_Salviae milt	0.1364042721092
8	a6810_Atractylodis	3	s1909_Salviae milt	0.1232947297703
9	a6810_Atractylodis	3	s1003_Salviae milt	0.1196355782456
10	a6810_Atractylodis	3	s1003_Salviae milt	0.135127879278
11	a6810_Atractylodis	3	s1909_Salviae milt	0.113664976621
12	a6810_Atractylodis	3	s1909_Salviae milt	0.1349881439526
13	a6810_Atractylodis	3	s1909_Salviae milt	0.1237246726272
14	a6810_Atractylodis	3	s1003_Salviae milt	0.1314452706871
15	a6810_Atractylodis	3	s1003_Salviae milt	0.1143086199893
16	a6810_Atractylodis	3	s1003_Salviae milt	0.1261200534732
17	a6810_Atractylodis	3	s1909_Salviae milt	0.1143546643119
18	a6810_Atractylodis	3	s1909_Salviae milt	0.1253443148914
19	a6905_Atractylodis	4	s1003_Salviae milt	0.089071708188887
20	a6905_Atractylodis	4	s1003_Salviae milt	0.119579015443
21	a6905_Atractylodis	4	s1003_Salviae milt	0.1065502025432
22	a6905_Atractylodis	4	s1908_Salviae milt	0.1335604122165
23	a6905_Atractylodis	4	s1003_Salviae milt	0.07527513929486
24	a6905_Atractylodis	4	s1003_Salviae milt	0.1081019742839
25	a6905_Atractylodis	4	s1003_Salviae milt	0.09223884534395
26	a6905_Atractylodis	4	s1908_Salviae milt	0.1276045180397
27	a6905_Atractylodis	4	s1908_Salviae milt	0.1329427027986
28	a6905_Atractylodis	4	s1908_Salviae milt	0.1166703207634
29	a6905_Atractylodis	4	s1909_Salviae milt	0.1336198540594
30	a6905_Atractylodis	4	s1003_Salviae milt	0.08423108322833
31	a6905_Atractylodis	4	s1003_Salviae milt	0.1138351673983
32	a6905_Atractylodis	4	s1003_Salviae milt	0.1012453303413
33	a6905_Atractylodis	4	s1908_Salviae milt	0.1375048032359
34	a6905_Atractylodis	4	s1908_Salviae milt	0.1275898908432
35	e2770_Eucommiae	5	e2911_Eucommiae	0.1490730266519
36	a2930_Angelicae sin	6	a2640_Angelicae sin	0.1150857528758
37	a2930_Angelicae sin	6	a2640_Angelicae sin	0.1131958225734
38	a2930_Angelicae sin	6	a2640_Angelicae sin	0.1129028264986
39	a2930_Angelicae sin	6	a2640_Angelicae sin	0.1111559928793
40	a2930_Angelicae sin	6	a2640_Angelicae sin	0.1195961329753
41	a2930_Angelicae sin	6	a2640_Angelicae sin	0.1021875770601
42	a2930_Angelicae sin	6	a2640_Angelicae sin	0.10079195529002
43	a6320_Atractylodis	6	a2640_Angelicae sin	0.1018219017002
44	a6320_Atractylodis	6	a2640_Angelicae sin	0.1043427321605
45	a6320_Atractylodis	6	a6909_Atractylodis	0.1070672321148
46	a6320_Atractylodis	6	a6909_Atractylodis	0.1123621657936
47	a6320_Atractylodis	6	a6909_Atractylodis	0.107620178971
48	a6320_Atractylodis	6	a2640_Angelicae sin	0.123040822963
49	a6320_Atractylodis	6	a2640_Angelicae sin	0.0925065165959
50	a6320_Atractylodis	6	a2640_Angelicae sin	0.09468910742845

Liste zu NIR Dendogramm 3.

	Spektrum	Im Cluster	Spektrum außerhalb	Orig. Dist.
1	p1908_Paeoniae Rx	1	p1908_Paeoniae Rx	0.01195033388572
2	p1720_Paeoniae Rx	2	p1920_Paeoniae Rx	0.01420540939293
3	p1920_Paeoniae Rx	3	p1720_Paeoniae Rx	0.01420540939293
4	p1920_Paeoniae Rx	3	p1720_Paeoniae Rx	0.01873962454063
5	c5840_Coptidis Rh.2	4	c5906_Coptidis Rh.0	0.02589772680349
6	s1530_Salviae milt	5	s1710_Salviae milt	0.0349776494719
7	e2911_Eucommiae	6	e2911_Eucommiae	0.03249416443616
8	p1720_Paeoniae Rx	7	p1720_Paeoniae Rx	0.01813950026972
9	p1904_Paeoniae Rx	8	p1720_Paeoniae Rx	0.03786559617097
10	p1904_Paeoniae Rx	8	p1720_Paeoniae Rx	0.03312618048464
11	p1904_Paeoniae Rx	8	p1720_Paeoniae Rx	0.02590708729789
12	p1904_Paeoniae Rx	8	p1908_Paeoniae Rx	0.03335319987192
13	p1904_Paeoniae Rx	8	p1908_Paeoniae Rx	0.03341148827807
14	p1904_Paeoniae Rx	8	p1908_Paeoniae Rx	0.03788957286384
15	p1904_Paeoniae Rx	8	p1720_Paeoniae Rx	0.03638512992865
16	p1904_Paeoniae Rx	8	p1720_Paeoniae Rx	0.03635594039089
17	p1904_Paeoniae Rx	8	p1720_Paeoniae Rx	0.03869101261618
18	p1904_Paeoniae Rx	8	p1720_Paeoniae Rx	0.03090128913681
19	p1904_Paeoniae Rx	8	p1908_Paeoniae Rx	0.03735436758784
20	p1904_Paeoniae Rx	8	p1908_Paeoniae Rx	0.03835910563254
21	c5730_Coptidis Rh.2	9	c5840_Coptidis Rh.0	0.08990895525332
22	c5730_Coptidis Rh.2	9	c5840_Coptidis Rh.1	0.08886715049387
23	c5730_Coptidis Rh.2	9	c5902_Coptidis Rh.2	0.08397491758526
24	c5730_Coptidis Rh.2	9	c5930_Coptidis Rh.2	0.09057499373587
25	c5902_Coptidis Rh.0	10	c5840_Coptidis Rh.0	0.0600392985491
26	c5902_Coptidis Rh.0	10	c5840_Coptidis Rh.1	0.08526745297863
27	c5902_Coptidis Rh.0	10	c5840_Coptidis Rh.2	0.0716346102628
28	c5902_Coptidis Rh.0	10	c5902_Coptidis Rh.2	0.07149801095182
29	c5902_Coptidis Rh.0	10	c5906_Coptidis Rh.0	0.08729733522307
30	c5902_Coptidis Rh.0	10	c5930_Coptidis Rh.0	0.07921352684447
31	c5902_Coptidis Rh.0	10	c5930_Coptidis Rh.1	0.08627341739105
32	c5902_Coptidis Rh.0	10	c5930_Coptidis Rh.2	0.08917523567854
33	c5902_Coptidis Rh.1	10	c5840_Coptidis Rh.0	0.09072015801935
34	a6320_Atractylodis	11	a2640_Angelicae sin	0.08962458588674
35	a6320_Atractylodis	11	a2640_Angelicae sin	0.09296114215519
36	a6320_Atractylodis	11	a2930_Angelicae sin	0.08077487687137
37	a6320_Atractylodis	11	a2640_Angelicae sin	0.09755328732938
38	a6909_Atractylodis	12	a2640_Angelicae sin	0.08506045449621
39	a6909_Atractylodis	12	a2640_Angelicae sin	0.08777350012551
40	a6909_Atractylodis	12	a2780_Angelicae sin	0.09363912109724
41	a6909_Atractylodis	12	a2780_Angelicae sin	0.08660474663793
42	a6909_Atractylodis	12	a2640_Angelicae sin	0.08952866858367
43	a6909_Atractylodis	12	a2640_Angelicae sin	0.07797883389722
44	a6909_Atractylodis	12	a2640_Angelicae sin	0.0803592670866
45	a6909_Atractylodis	12	a2780_Angelicae sin	0.08302797204388
46	a6909_Atractylodis	12	a2780_Angelicae sin	0.09157586966498
47	a6909_Atractylodis	12	a2780_Angelicae sin	0.07680451665826
48	a6909_Atractylodis	12	a2640_Angelicae sin	0.09375276417751
49	a6909_Atractylodis	12	a2640_Angelicae sin	0.09614333567416
50	a6909_Atractylodis	12	a2780_Angelicae sin	0.09831186349371

Liste zu NIR Dendogramm 4.

Abb. 54: *Liste der Spektren, die näher an einem Einzelspektrum außerhalb des direkt verknüpften Clusters liegen, als an diesem Cluster selbst.*

6.2.2 IDENT Methode

Die Erstellung eines Identitätstests der NIR-Spektren gestaltet sich als schwierig, da, wie im Folgenden noch erläutert wird, trotz unzähligen Optimierungsversuchen keine eindeutige Charakterisierung der Spektren möglich ist.

Abbildung 55 zeigt die bestmöglichen Parameter zur Methodenerstellung. Dabei wird die Berechnung über den gesamten aufgenommenen Wellenzahlenbereich von 12003 cm^{-1} bis 3599 cm^{-1}, sowie mit der Methode der Faktorisierung durchgeführt.

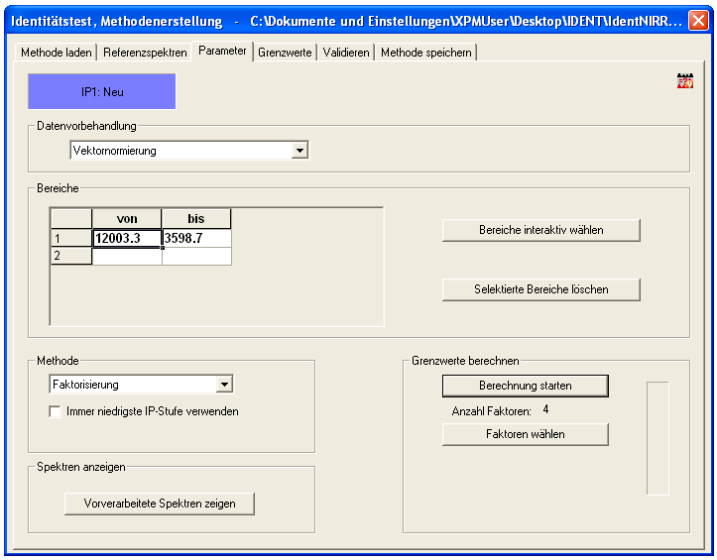
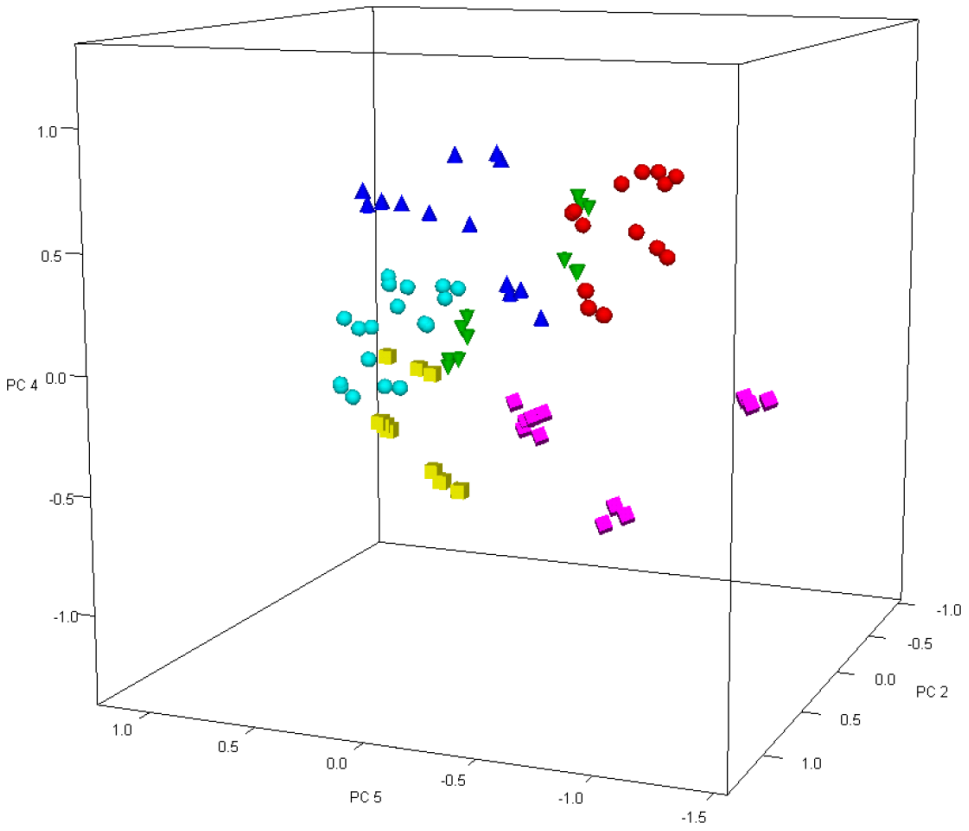


Abb. 55: *Identitätstest der NIR-Spektren, Methodenerstellung.*

Die ermittelten Faktoren der NIR-Spektren sind in Abbildung 56 ersichtlich. Auffallend ist, dass, verglichen mit denen der ATR-Spektren (siehe Abbildung 47), hier die einzelnen Faktoren zu weit auseinander liegen um eindeutige Gruppen zu bilden.

Nachfolgend (Abbildung 57) findet sich die Zusammenfassung des Identitätstests mit allen Parametern, sowie den spektralen Distanzen der 32 Spektren, welche nicht eindeutig identifiziert werden können.



Farbe	Faktoren
rot	Angelicae sinensis Rx
grün	Atractylodis macrocephalae Rh
blau	Coptidis Rh
gelb	Eucommiae Cx
magenta	Magnoliae officinalis Cx
türkis	Salviae miltiorrhizae Rx

Abb. 56: *3D-Faktorenansicht der NIR-Rohdrogenspektren.*

IdentNIRRohdrogen_Neu.V01.0
Validation Report
==========

File name: IdentNIRRohdrogen.FAA
Path: C:\Dokumente und Einstellungen\XPMUser\Desktop\IDENT
Stored (date; time): 9/01/2011; 11:04:04
Operator name: Default
Library: Neu
Always use lowest IP level: No

Parameters of library Neu:
Algorithm: Factorization, 4 Factors (2,4,5,6)
Vector normalized spectra: Yes
From: 12003.3
to: 3598.69
Order of Internal Derivative: 0
Smoothing Points for Internal Derivative: 1

Eigen-Values (not used ones are set to <0):
-6.81218
0.178434
-0.00513942
0.0023948
0.00119797
0.000448353
-0.000201527

Check Original Spectra
==========

Spectra from the following groups can be confused with other groups in the current library.
Groups which should be assigned to a new common sub-library are listed together:

Group Name
a2310_An
a6320_At
c5730_Co
e2770_Eu
m1620_Ma
p1320_Pa

****
****

Details:

Group Name	Confused (Distance)	With (Threshold)
a2310_An	a2310_Angelicae sinensis Rx.0 (0.840772)	m1620_Ma (1.000583)
	a2310_Angelicae sinensis Rx.1 (0.907952)	m1620_Ma (1.000583)
	a2310_Angelicae sinen	m1620_Ma

	sis Rx.2		
	(0.863448)	(1.000583)	
	a2911_Angelicae sinen	m1620_Ma	
	sis Rx.0		
	(0.698281)	(1.000583)	
	a2911_Angelicae sinen	m1620_Ma	
	sis Rx.1		
	(0.737285)	(1.000583)	
	a2911_Angelicae sinen	m1620_Ma	
	sis Rx.2		
	(0.680096)	(1.000583)	
	a2930_Angelicae sinen	a6320_At	
	sis Rx.0		
	(0.550630)	(0.657834)	
	a2930_Angelicae sinen	a6320_At	
	sis Rx.1		
	(0.524898)	(0.657834)	
	a2930_Angelicae sinen	a6320_At	
	sis Rx.2		
	(0.539994)	(0.657834)	
a6320_At	a6320_Atractylodis ma	a2310_An	
	cr Rh.0		
	(0.751799)	(0.860694)	
	a6320_Atractylodis ma	a2310_An	
	cr Rh.1		
	(0.765041)	(0.860694)	
	a6320_Atractylodis ma	a2310_An	
	cr Rh.2		
	(0.772428)	(0.860694)	
	a6810_Atractylodis ma	c5730_Co	
	cr Rh.0		
	(0.628417)	(0.662021)	
	a6810_Atractylodis ma	c5730_Co	
	cr Rh.1		
	(0.654372)	(0.662021)	
	a6909_Atractylodis ma	a2310_An	
	cr Rh.0		
	(0.721818)	(0.860694)	
	a6909_Atractylodis ma	a2310_An	
	cr Rh.1		
	(0.769772)	(0.860694)	
	a6909_Atractylodis ma	a2310_An	
	cr Rh.2		
	(0.707338)	(0.860694)	
c5730_Co	c5902_Coptidis Rh.1	a6320_At	
	(0.576688)	(0.657834)	
	c5906_Coptidis Rh.0	a6320_At	
	(0.563876)	(0.657834)	
		e2770_Eu	
	(0.722472)	(0.741359)	
		a2310_An	
	(0.793031)	(0.860694)	
		m1620_Ma	
	(0.815416)	(1.000583)	
	c5930_Coptidis Rh.0	a6320_At	
	(0.611669)	(0.657834)	
		e2770_Eu	
	(0.724957)	(0.741359)	
		a2310_An	
	(0.795844)	(0.860694)	
		m1620_Ma	
	(0.915364)	(1.000583)	
	c5930_Coptidis Rh.1	a6320_At	
	(0.606716)	(0.657834)	
		e2770_Eu	
	(0.691565)	(0.741359)	
		a2310_An	
	(0.801107)	(0.860694)	

```
                        IdentNIRRohdrogen_Neu.V01.0
                                                m1620_Ma
                           (    0.906747)           (1.000583)
                        c5930_Coptidis Rh.2      a6320_At
                           (    0.599757)           (0.657834)
                                                e2770_Eu
                           (    0.713464)           (0.741359)
                                                a2310_An
                           (    0.815053)           (0.860694)
                                                m1620_Ma
                           (    0.956870)           (1.000583)
e2770_Eu                   e2911_Eucommiae Cx.0     m1620_Ma
                           (    0.806423)           (1.000583)
                        e2911_Eucommiae Cx.1     m1620_Ma
                           (    0.883312)           (1.000583)
m1620_Ma                   m1710_Magnoliae Cx.0     e2770_Eu
                           (    0.728106)           (0.741359)
                        m1710_Magnoliae Cx.1     e2770_Eu
                           (    0.693326)           (0.741359)
                        m1907_Magnoliae Cx.0     e2770_Eu
                           (    0.634488)           (0.741359)
                        m1907_Magnoliae Cx.1     e2770_Eu
                           (    0.680031)           (0.741359)
                        m1907_Magnoliae Cx.2     e2770_Eu
                           (    0.682219)           (0.741359)
p1320_Pa                   p1904_Paeoniae Rx alb    a6320_At
                        a.0
                           (    0.656783)           (0.657834)
                        p1904_Paeoniae Rx alb    a6320_At
                        a.1
                           (    0.649517)           (0.657834)
                        p1904_Paeoniae Rx alb    a6320_At
                        a.2
                           (    0.636639)           (0.657834)

*************************************************************************
*************************************************************************


Summary:
--------
Original Spectra, which can be confused with other references:   32 of 94
Original Spectra, which can be uniquely identified:   62 of 94
From following Groups, all Original Spectra can be uniquely identified:
 s1003_Sa


                                    Seite 3
```

Abb. 57: *Bericht des Identitätstests der NIR-Rohdrogenspektren.*

7 Zusammenfassung und Ausblick

7.1 Zusammenfassung

Grundsätzlich galt es in dieser Arbeit die Frage zu klären, ob der Einsatz von Infrarotspektroskopie sich zur Identifizierung und Charakterisierung von pflanzlichen Extrakten und Drogen eignet. Hierfür wurden chinesische Extraktgranulate und TCM-Drogen mittels ATR-IR- und NIR-Spektroskopie vermessen, wobei das Hauptaugenmerk vor allem auf der Untersuchung von Granulaten mittels ATR-Technik lag.

Die Vermessung der Extraktgranulate erfolgte mittels ATR-Technik teils direkt, teils mit vorverriebenen Extrakten. Ebenso konnten die von der chinesischen Produktionsfirma Tianjiang Pharmaceutical Co. zur Verfügung gestellten Rohextrakte, sowie das Ausgangsmaterial, also die Rohdrogen in pulverisierter Form, vermessen werden. Zusätzlich wurde das gesamte Material mittels diffuser Reflexion im NIR-Bereich analysiert.

Für die Auswertung aller 1542 aufgenommenen Spektren wurden Clusteranalysen und IDENT Methoden erstellt. Eine schnelle Analyse der erfassten Daten erfolgte zunächst mittels Clusteranalyse. Obschon es mittels Ward's Algorithmus großteils möglich ist, eindeutige Gruppen zu bilden, ist der Einsatz dieser Methode aufgrund doch erheblicher „Ausreißer" nicht zielführend. Auffallend ist auch, dass die im NIR-Bereich gemessenen Spektren gegenüber den ATR-Spektren generell deutlich größere spektrale Distanzen aufweisen.

Für die Auswertung der ATR-Extraktspektren wurde sowohl mit den Extraktgranulat-Spektren als auch mit den ATR-Spektren der Rohextrakte eine IDENT Methode erstellt. Aufgrund der Einschränkung der Datenmenge auf drei Wellenlängenbereiche, ist ein positiver Identitätstest der Extraktgranulate auf Unterbibliotheksebene möglich. Weiters können alle ATR-Spektren der vermessenen Rohdrogen mittels IDENT Methode eindeutig identifiziert werden. Dies ist weder mit den Extrakt- noch mit den Rohdrogen-Spektren im NIR-Bereich möglich, da auch hier die einzelnen Messungen eine zu große Heterogenität aufweisen.

Einzig die mittels ATR-Technik aufgenommenen Extraktspektren erfuhren mittels Diskriminanzanalyse eine Datenreduktion und wurden in weiterer Folge einer kanonischen Korrelationsanalyse unterzogen. Großer Vorteil dieser Methoden ist, dass für die Auswertung sowohl die Rohextrakte, als auch die Extraktgranulate gemeinsam ausgewertet werden können, und dass ausschließlich mit diesen Methoden eine befriedigende Gruppierung der Messungen erfolgt.

7.2 Ausblick

Da sich die Methode der Diskriminanzanalyse mit kanonischer Korrelationsanalyse augenscheinlich am besten zur Charakterisierung und Identifizierung der ATR-Extraktspektren eignet, wäre es vor allem erstrebenswert, neben den ATR-Spektren der Rohdrogen, die gesamten NIR-Messungen mithilfe dieser Methoden zu analysieren. Auch könnten weiterführende Arbeiten betreffend der Erstellung einer IDENT Methode neue Erkenntnisse liefern.

Des Weiteren wäre auch von großem Interesse, ob Gemeinsamkeiten zwischen den Extraktgranulaten und den entsprechenden Rohdrogen erkennbar sind, inwiefern sich verschiedene Pflanzeninhaltsstoffe im Kurvenverlauf zeigen und ob mittels ATR-Technik eine Quantifizierung dieser möglich wäre.

An erster Stelle stünden jedoch weitere Überlegungen, inwiefern die Auswertemethoden praxisnah gestaltet werden können, um den Einsatz des ATR-Spektrometers in einen routinemäßigen Analysenablauf zu integrieren.

Literatur

[Bensky et al., 2004] Bensky, D., Clavey, S. und Stöger, E. A. (2004). *Chinese Herbal Medicine – Materia Medica.* Seattle: Eastland Press, 3^{rd} edition.

[Braune et al., 1983] Braune, W., Leman, A. und Taubert, H. (1983). *Pflanzenanatomisches Praktikum I. Einführung in die Anatomie der Vegetationsorgane der Samenpflanzen.* Jena: VEB Gustav Fischer Verlag, Vierte, bearbeitete Auflage.

[BRUKER OPTIK GmbH, 2006] BRUKER OPTIK GmbH (2006). *OPUS Spectroscopy Software Version 6 Benutzerhandbuch IDENT.* Rudolf-Plank-Straße 27, D-76275 Ettlingen.

[BRUKER OPTIK GmbH, 2007] BRUKER OPTIK GmbH (2007). *ALPHA Benutzerhandbuch.* Rudolf-Plank-Straße 27, D-76275 Ettlingen.

[Gottwald & Wachter, 1997] Gottwald, W. und Wachter, G. (1997). *IR-Spektroskopie für Anwender. Die Praxis der instrumentellen Analytik.* Weinheim: Wiley-VCH.

[Günzler & Heise, 1996] Günzler, H. und Heise, H. M. (1996). *IR-Spektroskopie. Eine Einführung.* Weinheim: VCH, 3. neubearbeitete Auflage.

[Hänsel & Sticher, 2009] Hänsel, R. und Sticher, O., Hrsg. (2009). *Pharmakognosie. Phytopharmazie.* Heidelberg: Springer Verlag, 9. Auflage.

[Hempen & Fischer, 2007] Hempen, C.-H. und Fischer, T. (2007). *Leitfaden Chinesische Phytotherapie einschließlich mineralischer und tierischer Arzneien.* München: Elsevier Verlag, 2. Auflage.

[Martin & Stöger, 2008] Martin, J. und Stöger, E. A. (2008). *Praxisleitfaden TCM-Drogen. Vorbehandlung, Zubereitung, Sondervorschriften.* Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft Stuttgart.

[StatSoft, Inc., 2002] StatSoft, Inc. (2002). STATISTICA für Windows [Software-System für Datenanalyse] Version 6. www.statsoft.com.

[Stöger, 2009] Stöger, E. A. (1989–2009). *Arzneibuch der Chinesischen Medizin.* Stuttgart: Deutscher Apotheker Verlag, 2. Auflage einschließl. 12. Akt.Lfg.

[Wagner & Bauer, 2004] Wagner, H. und Bauer, R., Hrsg. (1996–2004). *Chinese Drug Monographs and Analysis.* Kötzting: Verlag für Ganzheitliche Medizin Dr. Erich Wühr GmbH.

Anhang

Liste aller untersuchten Granulate

Drogenbezeichnung	Ch.-Nr.	Kürzel	Nr.
Achyrantis bidentatae Radix	0901516	A1G1	1
	0908517	A1G2	2
	0809079	A1K1	3
	0902086	A1K2	4
	0908059	A1K3	5
Angelicae sinensis Radix	0903501	A2G1	6
	0902096	A2K1	7
	0904043	A2K2	8
	0905049	A2K3	9
	0905048–2	A2K4	10
	0910135	A2K5	11
Armeniacae Semen amarum praep.	0903688	A3G1	12
	0708520*	A3G2*	13
	0706126	A3K1	14
	0707185	A3K2	15
	0709166	A3K3	16
	0909052	A3K4	17
	0910018	A3K5	18
Asini Corii Colla	0806533	A4G1	19
	0902029	A4K1	20
	0903132	A4K2	21
	0907059	A4K3	22
	0908039	A4K4	23
Astragali Radix	0903598	A5G1	24
	0910511*	A5G2*	25
	0903061	A5K1	26
	0907217	A5K2	27
	0909182	A5K3	28
	0910019	A5K4	29
	0912055	A5K5	30
Atractylodis macrocephalae Rhizoma praep.	0903520	A6G1	31
	0907505*	A6G2*	32
	0807092	A6K1	33
	0810079	A6K2	34
	0902011	A6K3	35
	0905078	A6K4	36
	0910052	A6K5	37

Drogenbezeichnung	Ch.-Nr.	Kürzel	Nr.
Bombyx batryticatus praep.	0901571	B1G1	38
	0609587*	B1G2*	39
	0808111	B1K1	40
	0904009	B1K2	41
	0907044	B1K3	42
	0910017	B1K4	43
	0911007	B1K5	44
Carthami Flos	0812531	C1G1	45
	0908557*	C1G2*	46
	0901161	C1K1	47
	0905008	C1K2	48
	0908114	C1K3	49
	0910125	C1K4	50
	0911041	C1K5	51
Chrysanthemi Flos	0901547	C2G1	52
	0705043	C2K1	53
	0712169	C2K2	54
	0711007	C2K3	55
	0911014	C2K4	56
	0911042	C2K5	57
Chuanxiong Rhizoma	0901515	C3G1	58
	0805568*	C3G2*	59
	0903120	C3K1	60
	0906160	C3K2	61
	0909099	C3K3	62
	0911025	C3K4	63
	0902125	C3K5	64
Codonopsis Radix	0903515	C4G1	65
	0808520*	C4G2*	66
	0808125	C4K1	67
	0902053	C4K2	68
	0905245	C4K3	69
	0910027	C4K4	70
	0910079	C4K5	71
Coptidis Rhizoma	0906521	C5G1	72
	0812525*	C5G2*	73
	0707010	C5K1	74
	0711186	C5K2	75
	0811035	C5K3	76
	0902017	C5K4	77
	0907029	C5K5	78

Drogenbezeichnung	Ch.-Nr.	Kürzel	Nr.
Crataegi Fructus	901594	C6G1	79
	0809139	C6K1	80
	0903148	C6K2	81
	0905076	C6K3	82
	0905096	C6K4	83
	0910184	C6K5	84
Ecliptae Herba	0901583	E1G1	85
	0908528	E1G2	86
	0711020	E1K1	87
	0812112	E1K2	88
	0903055	E1K3	89
	0911004	E1K4	90
Eucommiae Cortex	0806550	E2G1	91
	0907564	E2G2	92
	0704175	E2K1	93
	0712103	E2K2	94
	0806086	E2K3	95
	0906085	E2K4	96
Forsythiae Fructus	0908533	F1G1	97
	0901544*	F1G2*	98
	0807085	F1K1	99
	0902107	F1K2	100
	0906001	F1K3	101
	0906021	F1K4	102
	0911064	F1K5	103
Gastrodiae Rhizoma	0901521	G1G1	104
	0704527*	G1G2	105
	0709150	G1K1	106
	0806172	G1K2	107
	0807195	G1K3	108
	0902064	G1K4	109
	0904056	G1K5	110
Glycyrrhizae Radix	0906510	G2G1	111
	0712502*	G2G2	112
	0808008	G2K1	113
	0905112	G2K2	114
	0907021	G2K3	115
	0909148	G2K4	116
	0911004	G2K5	117

Drogenbezeichnung	Ch.-Nr.	Kürzel	Nr.
Lonicerae japonicae Flos	0903552	L1G1	118
	0908534	L1G2	119
	0706517*	L1G3*	120
	0812126	L1K1	121
	0905039	L1K2	122
	0911060	L1K3	123
	0911070	L1K4	124
Magnoliae officinalis Cortex praep.	0901543	M1G1	125
	0708527*	M1G2*	126
	0804184	M1K1	127
	0901036	M1K2	128
	0904160	M1K3	129
	0907085	M1K4	130
	0907094	M1K5	131
Mori Cortex praep.	0812560	M2G1	132
	0703528*	M2G2*	133
	0908567	M2G2	134
	0806044	M2K1	135
	0901161	M2K2	136
	0905090	M2K3	137
	0911050	M2K4	138
Notoginseng Radix	0908509	N1G1	139
	0712501*	N1G2*	140
	0907541*	N1G3*	141
	0902008	N1K1	142
	0902197	N1K2	143
	0906218	N1K3	144
	0907129	N1K4	145
	0909063	N1K5	146
Notopterygii Rhizoma seu Radix	0902501	N2G1	147
	0612513*	N2G2*	148
	0709115	N2K1	149
	0803021	N2K2	150
	0809011	N2K3	151
	0903033	N2K4	152
	0912043	N2K5	153

Drogenbezeichnung	Ch.-Nr.	Kürzel	Nr.
Ophiopogonis Radix	0906526	O1G1	154
	0908511	O1G2	155
	0901505*	O1G3*	156
	0808082	O1K1	157
	0901057	O1K2	158
	0909140	O1K3	159
	0911011	O1K4	160
Paeoniae Radix alba	0901512	P1G1	161
	0805092	P1K1	162
	0806180	P1K2	163
	0809021	P1K3	164
	0810139	P1K4	165
	0909019	P1K5	166
Paeoniae Radix rubra	0902507	P2G1	167
	0804511*	P2G2*	168
	0811054	P2K1	169
	0907069	P2K2	170
	0909025	P2K3	171
	0910058	P2K4	172
Persicae Semen praep.	0908537	P3G1	173
	0901593*	P3G2*	174
	0805083	P3K1	175
	0807052	P3K2	176
	0810062	P3K3	177
	0904048	P3K4	178
	0910089	P3K5	179
Pseudostellariae Radix	0907556	P4G1	180
	0802517*	P4G2*	181
	0711111	P4K1	182
	0801330	P4K2	183
	0807143	P4K3	184
	0811081	P4K4	185
	0906073	P4K5	186
Puerariae lobate Radix	0908522	P5G1	187
	0710513*	P5G2*	188
	0802041	P5K1	189
	0805172	P5K2	190
	0906172	P5K3	191
	0909095	P5K4	192

Drogenbezeichnung	Ch.-Nr.	Kürzel	Nr.
Rehmanniae Radix praep.	0901503	R1G1	193
	0911523*	R1G2*	194
	0604038	R1K1	195
	0905075	R1K2	196
	0906117	R1K3	197
	0909132	R1K4	198
	0910055	R1K5	199
Salviae miltiorrhizae Radix	0911502	S1G1	200
	0805560*	S1G2*	201
	0902188	S1K1	202
	0905213	S1K2	203
	0908052	S1K3	204
	0908095	S1K4	205
	0912023	S1K5	206
Schisandrae chinesis Fructus praep.	0903556	S2G1	207
	0805562*	S2G2*	208
	0710040	S2K1	209
	0804057	S2K2	210
	0805242	S2K3	211
	0907084	S2K4	212
	0910001	S2K5	213
Scutellariae Radix	0905518	S3G1	214
	0806545*	S3G2*	215
	0805234	S3K1	216
	0904058	S3K2	217
	0906232	S3K3	218
	0908033	S3K4	219
	0910013	S3K5	220
Taraxaci Herba	0801536	T1G1	221
	0909503	T1G2	222
	0704570*	T1G3*	223
	0808122	T1K1	224
	0906046	T1K2	225
	0910083	T1K3	226
	0910084	T1K4	227

Tab. 3: *Chargennummern aller untersuchten Granulate von Tianjiang Pharmaceutical Co. Die mit * gekennzeichnteten wurden nur mittels ATR-Technik vermessen.*

Liste aller untersuchten Rohdrogen

Drogenbezeichnung	Ch.-Nr.	Herkunft	Kürzel	Nr.
Angelicae sinensis Rx	310019	Firma Plantasia	a2310	1
	640019	Firma Plantasia	a2640	2
	780019	Firma Plantasia	a2780	3
	930019	Firma Plantasia	a2930	4
	911055	Tianjiang Pharmaceutical	a2911	5
Atractylodis macrocephalae Rh	320044	Firma Plantasia	a6320	6
	810044	Firma Plantasia	a6810	7
	905022	Tianjiang Pharmaceutical	a6905	8
	909106	Tianjiang Pharmaceutical	a6909	9
Coptidis Rh	730034	Firma Plantasia	c5730	10
	840034	Firma Plantasia	c5840	11
	930034	Firma Plantasia	c5930	12
	906083	Tianjiang Pharmaceutical	c5906	13
	902010	Tianjiang Pharmaceutical	c5902	14
Eucommiae Cx	770787	Firma Plantasia	e2770	15
	906049	Tianjiang Pharmaceutical	e2906	16
	911061	Tianjiang Pharmaceutical	e2911	17
Magnoliae Cx	620786	Firma Plantasia	m1620	18
	710786	Firma Plantasia	m1710	19
	903005	Tianjiang Pharmaceutical	m1903	20
	907052	Tianjiang Pharmaceutical	m1907	21
Ophiopogonis Rx	650038	Firma Plantasia	o1650	22
	740038	Firma Plantasia	o1740	23
	810038	Firma Plantasia	o1810	24
	904040	Tianjiang Pharmaceutical	o1904	25
	907079	Tianjiang Pharmaceutical	o1907	26
Paeoniae Rx alba	320047	Firma Plantasia	p1320	27
	720047	Firma Plantasia	p1720	28
	920047	Firma Plantasia	p1920	29
	904085	Tianjiang Pharmaceutical	p1904	30
	908060	Tianjiang Pharmaceutical	p1908	31
Salviae miltiorrhizae Rx	530008	Firma Plantasia	s1530	32
	710008	Firma Plantasia	s1710	33
	908019	Tianjiang Pharmaceutical	s1908	34
	909038	Tianjiang Pharmaceutical	s1909	35
	2003	deutscher Anbau	s1003	36
	2009	Zhongjiang Sichuan	s1009	37

Tab. 4: *Chargennummern aller untersuchten Rohdrogen.*

Curriculum Vitae

Persönliche Angaben

Name	Johanna Ruckhofer
Adresse	8813 St. Lambrecht, Vorstadt 8
Geburtsdatum	24.01.1986
Geburtsort	Judenburg
Staatsangehörigkeit	Österreich
Familienstand	ledig
Religionsbekenntnis	römisch katholisch

Ausbildung

1992–1996	Volksschule St. Lambrecht
1996–2000	Steirische Hauptschule St. Lambrecht
2000–2004	BORG Murau, Schwerpunkt Musik
seit 2004	Studium der Pharmazie an den Universitäten Graz und Wien

Fachliche Kenntnisse und Berufspraxis

seit 2007	Erlernen der chinesischen Sprache
seit 2008	Wiederholte Ferialtätigkeiten bei *PLANTASIA*, Oberndorf/Sbg.

Wien, 10. April 2011