

苦豆子不同部位总生物碱提取物指纹图谱分析

王秀芬¹, 冷晓红², 陈海燕¹, 郭鸿雁¹, 李静¹

(1. 宁夏职业技术学院, 银川 750021; 2. 宁夏中药材开发与利用工程技术研究中心, 银川 750021)

[摘要] **目的:**研究苦豆子不同部位总生物碱提取物的 HPLC 指纹图谱,为科学评价及有效控制苦豆子总生物碱提取物的质量提供依据。**方法:**采用 HPLC-DAD 方法,对不同主产区的 16 批苦豆子种子(苦豆籽)和地上部分(苦豆草)总生物碱提取物进行指纹图谱研究,采用相似度评价对指纹图谱进行分析,同时运用聚类分析及主成分分析对其进行模式识别。**结果:**分别建立苦豆籽和苦豆草提取物对照指纹图谱,确定共有峰,并指认色谱峰。通过聚类分析和主成分分析将 16 批药材总生物碱提取物按不同产地分为 3 类。**结论:**苦豆籽和苦豆草提取物的指纹图谱特征性及专属性良好,可用于全面控制苦豆籽和苦豆草总生物碱的质量。

[关键词] 苦豆子; 种子; 地上部分; 提取物; 总生物碱; 指纹图谱; 聚类分析

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2016)17-0049-06

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2016170049

HPLC Fingerprint of Total Alkaloids from Different Parts of *Sophora alopecuroides*

WANG Xiu-fen¹, LENG Xiao-hong², CHEN Hai-yan¹, GUO Hong-yan¹, LI Jing¹

(1. Ningxia Polytechnic, Yinchuan 750021, China; 2. Ningxia Engineering Research Center for Development and Utilization of Chinese Herb, Yinchuan 750021, China)

[Abstract] **Objective:** To study the HPLC fingerprint of the total alkaloids from different parts of the *Sophora alopecuroides*, and provide the basis for scientific evaluation and effective control of the quality of total alkaloids in *S. alopecuroides*. **Method:** Totally 16 batches of *S. alopecuroides* from different producing areas and the total alkaloids were used to gain fingerprints by HPLC-DAD. The obtained data was analyzed by similarity evaluation, and the pattern recognition was carried out by cluster analysis and principal component analysis. **Result:** Fingerprints of *S. alopecuroides* fructus and herba *S. alopecuroides* extracts were established; common peaks were determined, and the chromatographic peaks were identified. Through cluster analysis and principal component analysis, the total alkaloids extract of the 16 batches Chinese medicinal materials were divided into 3 groups according to different producing areas. **Conclusion:** *S. alopecuroides* fructus and herba *S. alopecuroides* extracts had good fingerprint features and specificity, which could be used for the overall quality control of the total alkaloids from *S. alopecuroides* fructus and herba *S. alopecuroides*.

[Key words] *Sophora alopecuroides*; fructus; over ground; extract; total alkaloids; fingerprint; cluster analysis

苦豆子在我国西北地区分布广泛,是西北道地的沙生植物,具有清热解毒、祛风除湿的作用^[1]。以苦豆子成熟种子(苦豆籽)为原料提取分离出苦参碱、苦参素、槐定碱等生物碱已形成了产业化生产,通过对苦豆子地上部分(苦豆草)化学成分研

究,已发现 20 多种单体生物碱,主要含有槐定碱、氧化苦参碱、苦豆碱等^[2]。国内市场上目前已形成了以生态环境保护、特色产品开发及区域经济发展的苦豆子植物产业链^[3]。近年来的研究发现,苦豆子总生物碱具有抗癌、抗炎、抗菌等活性^[4-5]。但目前

[收稿日期] 20160218(013)

[基金项目] 宁夏自然科学基金项目(NZ15204)

[第一作者] 王秀芬,副主任药师,从事中药材质量评价研究,Tel:13519583867,E-mail:nxnwxf@126.com

国内苦豆子提取物的生产厂家一般从苦豆籽或从苦豆草中,甚至从苦豆籽和苦豆草的混合体中进行提取生产,由于苦豆籽和苦豆草中所含单体碱成分不同^[6],造成了产品质量存在差异。有关文献报道苦豆子总生物碱的研究均采用苦豆子种子和草的混合提取物^[7-8],对苦豆籽和苦豆草总生物碱提取物对比研究尚未见报道。中药指纹图谱可以较全面地反映中药化学成分的种类与数量,具有系统性、特征性和重复性特点,现已成为中药质量评价和控制研究的热点之一^[9]。本实验在有关文献^[10-12]的基础上,采用 HPLC 法对不同主产区 16 批苦豆子不同提取部位苦豆籽和苦豆草总生物碱提取物指纹图谱进行研究,利用相似度和聚类分析技术,比较不同产地的苦豆籽和苦豆草提取物指纹图谱,为全面控制苦豆籽和苦豆草总生物碱的质量提供科学依据。

1 材料

1220 系列高效液相色谱仪(包括自动进样器, DAD 紫外检测器, Agilent), MS105DU 型 1/10 万电子分析天平[Mettler Toledo 仪器(上海)有限公司]。

苦参碱(批号 110805-200508), 氧化苦参碱(批号 110780-201508), 氧化槐果碱(批号 111652-200301), 槐定碱(批号 110784-201405)对照品均购于中国食品药品检定研究院, 槐果碱、野靛碱、苦豆碱(由宁夏紫荆花药业股份有限公司提供, HPLC 检测为单峰, 归一化法检测纯度 $\geq 99.0\%$, 批号分别为 150301, 141108, 150114); 乙腈为色谱纯, 三乙胺、磷酸二氢钾、甲醇为分析纯、水为重蒸水。国家药典委员会提供的“中药色谱指纹图谱相似度评价系统”(2008 版)。

采集宁夏、甘肃、内蒙古、新疆、陕西、青海等地 16 批苦豆子药材, 全部为野生品种。由宁夏药检所韩义欣主任药师鉴定为豆科植物苦豆子 *Sophora alopecuroides* 的干燥全草, 不同产地苦豆子来源见表 1。

表 1 苦豆子药材来源

Table 1 Source of *Sophora alopecuroides*

| No. | 产地 | No. | 产地 |
|-----|----------|-----|---------|
| 1 | 陕西定边红柳沟镇 | 9 | 宁夏盐池 1# |
| 2 | 陕西定边冯地坑乡 | 10 | 宁夏盐池 2# |
| 3 | 内蒙古临河 1# | 11 | 新疆伊犁 1# |
| 4 | 内蒙古临河 2# | 12 | 新疆伊犁 2# |
| 5 | 内蒙古左旗 1# | 13 | 甘肃酒泉 |
| 6 | 内蒙古左旗 2# | 14 | 甘肃张掖民乐县 |
| 7 | 宁夏灵武 1# | 15 | 青海西宁 |
| 8 | 宁夏灵武 2# | 16 | 青海海西州 |

将 16 批苦豆子药材种籽和地上部分分离, 采用回流提取工艺和大孔树脂分离工艺, 对 16 个批次的苦豆籽和苦豆草按照同一工艺条件分别进行提取、分离、纯化, 干燥, 制得苦豆籽和苦豆草总生物碱提取物。

2 方法与结果

2.1 色谱条件 Agilent TC-C₁₈ (2) 色谱柱 (4.6 mm × 250 mm, 5 μm, 美国安捷伦公司), 流动相乙腈(A)-0.05 mol·L⁻¹磷酸二氢钾水溶液(三乙胺 2.00 mL·L⁻¹)(B), 洗脱梯度(0~12 min, 6% A; 12~45 min, 6%~10% A; 45~60 min, 10%~6% A), 检测波长 205 nm, 流速 1.0 mL·min⁻¹, 进样量 20 μL, 柱温 30 ℃。

2.2 对照品溶液的制备 精密称取槐定碱、苦参碱、氧化苦参碱、氧化槐果碱、槐果碱、野靛碱、苦豆碱对照品适量, 加甲醇溶解并定容, 摇匀, 得质量浓度约为 0.115 g·L⁻¹的混合对照品溶液。

2.3 供试品溶液的制备 分别取苦豆籽和苦豆草提取物粗粉各约 0.5 g, 精密称定, 置具塞锥形瓶中, 精密加入甲醇 30 mL, 浓氨水 1 mL, 密塞, 称定质量, 超声处理 30 min, 放冷至室温, 再称定质量, 用甲醇补足减失的质量, 摇匀, 过滤, 取续滤液, 即得供试品溶液。

2.4 精密度试验 分别取苦豆籽(No. 4 籽)和苦豆草(No. 4 草)提取物供试品溶液, 按 2.1 项下的色谱条件分别重复进样 6 次, 每次 20 μL, 记录色谱图。以氧化槐果碱为参照峰, 计算苦豆籽提取物各共有峰相对峰面积 RSD 均 < 3.0%, 相对保留时间的 RSD 均 < 0.8%; 苦豆草提取物各共有峰相对峰面积 RSD 均 < 2.9%, 相对保留时间的 RSD 均 < 1.1%, 表明仪器精密度良好。

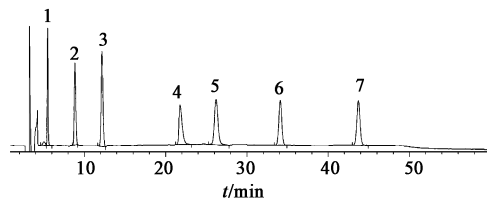
2.5 重复性试验 分别精密称取苦豆籽(No. 4 籽)和苦豆草(No. 4 草)提取物粗粉 6 份, 按 2.3 项下方法制备供试品溶液, 按 2.1 项下色谱条件分别进样 20 μL, 记录色谱图。以氧化槐果碱为参照峰, 计算苦豆籽提取物各共有峰相对峰面积 RSD 均 < 3.0%, 相对保留时间的 RSD 均 < 0.8%; 苦豆草提取物各共有峰相对峰面积 RSD 均 < 2.9%, 相对保留时间的 RSD 均 < 1.1%, 表明该方法重复性良好。

2.6 稳定性试验 分别精密吸取苦豆籽(No. 4 籽)和苦豆草(No. 4 草)提取物供试品溶液 20 μL, 在放置 0, 2, 6, 8, 12, 24 h 后按 2.1 项下色谱条件分别进样, 记录色谱图。以氧化槐果碱为参照峰, 计算苦豆籽提取物各共有峰相对峰面积 RSD 均 <

2.9%, 相对保留时间的 RSD 均 < 1.1%; 苦豆草提取物各共有峰相对峰面积 RSD 均 < 2.9%, 相对保留时间的 RSD 均 < 1.2%, 表明样品溶液在 24 h 内稳定。

2.7 苦豆子不同部位总生物碱提取物 HPLC 指纹图谱

根据《中药指纹图谱研究技术》^[13] 要求, 按 2.1 项下方法分别测定混合对照品溶液及 16 批不同产地的苦豆籽和苦豆草总生物碱提取物供试品溶液, 结果见图 1~3(样品编号同表 1)。



1. 野靛碱; 2. 苦豆碱; 3. 槐定碱; 4. 氧化苦参碱; 5. 氧化槐果碱; 6. 苦参碱; 7. 槐果碱

图 1 混合对照品 HPLC

Fig. 1 HPLC of mixed control article

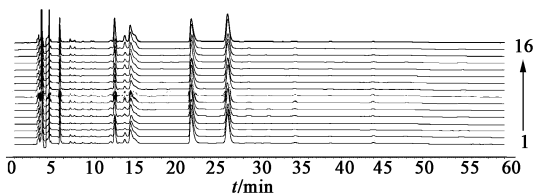


图 2 16 批苦豆籽总生物碱提取物的 HPLC 指纹谱

Fig. 2 HPLC fingerprint extract of total alkaloids extract of 16 batches *Sophora alopecuroides* fructus

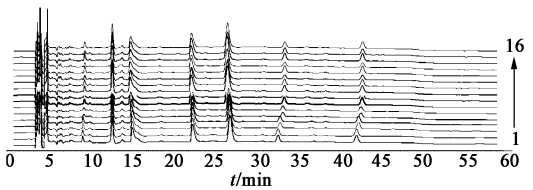
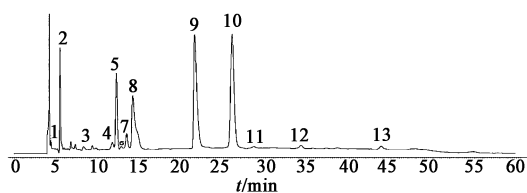


图 3 16 批苦豆草总生物碱提取物的 HPLC 指纹谱

Fig. 3 HPLC fingerprint extract of total alkaloids extract of 16 batches *Sophora alopecuroides* herba

2.7.1 苦豆籽总生物碱提取物指纹图谱共有模式的建立

采用“中药色谱指纹图谱相似度评价系统”软件, 以 No. 1 籽提取物的色谱图为参照图谱, 通过多点校正, 自动匹配, 以平均数法, 时间窗宽度设为 0.5, 生成苦豆籽总生物碱提取物对照指纹图谱。苦豆籽提取物确定 13 个共有峰, 可以构成指纹图谱的稳定的特征峰, 见图 4。综合所有样品指纹图谱的规律来看, 苦豆籽提取物指纹图谱主要特征峰以 10 号峰氧化槐果碱最为显著, 设为参照峰(S), 见表 2。



1~13. 共有峰

图 4 苦豆籽总生物碱提取物的 HPLC 对照指纹谱

Fig. 4 HPLC Control fingerprint of total alkaloids extract of *Sophora alopecuroides*

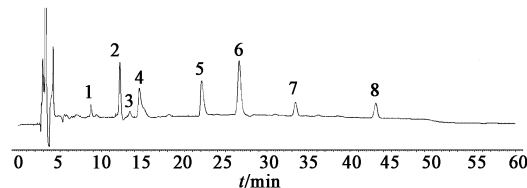
表 2 苦豆籽提取物 HPLC 指纹图谱特征峰表

Table 2 HPLC fingerprint extract of *Sophora alopecuroides* fructus extracts

| No. | 近似保留时间/min | 相对峰面积 | 成分 |
|-------|------------|-------|-------|
| 1 | 4.42 | 0.01 | - |
| 2 | 5.54 | 0.23 | 野靛碱 |
| 3 | 8.34 | 0.02 | - |
| 4 | 11.78 | 0.04 | - |
| 5 | 12.27 | 0.31 | 槐定碱 |
| 6 | 12.85 | 0.01 | - |
| 7 | 13.50 | 0.07 | - |
| 8 | 14.22 | 0.50 | - |
| 9 | 21.62 | 0.90 | 氧化苦参碱 |
| 10(R) | 26.10 | 1.00 | 氧化槐果碱 |
| 11 | 28.70 | 0.02 | - |
| 12 | 34.33 | 0.03 | 苦参碱 |
| 13 | 43.91 | 0.03 | 槐果碱 |

2.7.2 苦豆草总生物碱提取物共有模式的建立

依照 2.7.1 项下所用软件和方法, 以 No. 1 草提取物的色谱图为参照图谱, 生成苦豆草总生物碱提取物对照指纹图谱。苦豆草提取物确定 8 个共有峰, 可以构成指纹图谱的共有模式, 见图 5。综合所有样品指纹图谱的规律来看, 苦豆草提取物指纹图谱以 6 号峰氧化槐果碱为主要特征峰, 设为参照峰(S), 见表 3。



1~8. 共有峰

图 5 苦豆草总生物碱提取物的 HPLC 对照指纹谱

Fig. 5 HPLC Control fingerprint of total alkaloids extract of herba *Sophora alopecuroides*

2.7.3 HPLC 指纹图谱的相似度评价

采用“中药色谱指纹图谱相似度评价系统”(2008 版)软件, 分别设定 No. 1 籽和草的提取物指纹图谱为参

表 3 苦豆草提取物 HPLC 指纹图谱特征峰

Table 3 HPLC fingerprint extract of *Sophora alopecuroids herba* extracts

| No. | 近似保留时间/min | 相对峰面积 | 成分 |
|------|------------|-------|-------|
| 1 | 8.77 | 0.11 | 苦豆碱 |
| 2 | 12.27 | 0.60 | 槐定碱 |
| 3 | 13.49 | 0.12 | - |
| 4 | 14.61 | 0.62 | - |
| 5 | 21.74 | 0.58 | 氧化苦参碱 |
| 6(R) | 26.67 | 1.00 | 氧化槐果碱 |
| 7 | 33.87 | 0.22 | 苦参碱 |
| 8 | 43.45 | 0.26 | 槐果碱 |

表 4 16 批苦豆籽总生物碱提取物相似度评价

Table 4 Similarity evaluation results of total alkaloids extract of 16 batches *Sophora alopecuroides fructus*

| No. | S1 | S2 | S3 | S4 | S5 | S6 | S7 | S8 | S9 | S10 | S11 | S12 | S13 | S14 | S15 | S16 | R |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| S1 | 1 | 1 | 0.989 | 0.985 | 0.992 | 0.992 | 0.997 | 0.997 | 0.997 | 0.996 | 0.998 | 0.994 | 0.997 | 0.995 | 0.986 | 0.982 | 1 |
| S2 | 1 | 1 | 0.988 | 0.985 | 0.992 | 0.992 | 0.998 | 0.997 | 0.997 | 0.997 | 0.998 | 0.993 | 0.997 | 0.995 | 0.986 | 0.983 | 1 |
| S3 | 0.989 | 0.988 | 1 | 1 | 1 | 0.999 | 0.991 | 0.990 | 0.993 | 0.993 | 0.982 | 0.971 | 0.979 | 0.971 | 0.958 | 0.951 | 0.990 |
| S4 | 0.985 | 0.985 | 1 | 1 | 0.999 | 0.999 | 0.987 | 0.987 | 0.990 | 0.990 | 0.978 | 0.966 | 0.974 | 0.966 | 0.951 | 0.944 | 0.987 |
| S5 | 0.992 | 0.992 | 1 | 0.999 | 1 | 1 | 0.993 | 0.993 | 0.995 | 0.995 | 0.986 | 0.976 | 0.983 | 0.976 | 0.963 | 0.957 | 0.993 |
| S6 | 0.992 | 0.992 | 0.999 | 0.999 | 1 | 1 | 0.993 | 0.993 | 0.995 | 0.995 | 0.986 | 0.976 | 0.983 | 0.977 | 0.962 | 0.957 | 0.993 |
| S7 | 0.997 | 0.998 | 0.991 | 0.987 | 0.993 | 0.993 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0.992 | 0.985 | 0.990 | 0.986 | 0.977 | 0.971 | 0.997 |
| S8 | 0.997 | 0.997 | 0.990 | 0.987 | 0.993 | 0.993 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0.991 | 0.983 | 0.989 | 0.986 | 0.975 | 0.969 | 0.997 |
| S9 | 0.997 | 0.997 | 0.993 | 0.990 | 0.995 | 0.995 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0.991 | 0.982 | 0.989 | 0.984 | 0.973 | 0.968 | 0.997 |
| S10 | 0.996 | 0.997 | 0.993 | 0.990 | 0.995 | 0.995 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0.990 | 0.981 | 0.988 | 0.984 | 0.972 | 0.966 | 0.997 |
| S11 | 0.998 | 0.998 | 0.982 | 0.978 | 0.986 | 0.986 | 0.992 | 0.991 | 0.991 | 0.990 | 1 | 0.998 | 0.999 | 0.998 | 0.993 | 0.991 | 0.998 |
| S12 | 0.994 | 0.993 | 0.971 | 0.966 | 0.976 | 0.976 | 0.985 | 0.983 | 0.982 | 0.981 | 0.998 | 1 | 0.999 | 0.999 | 0.997 | 0.996 | 0.993 |
| S13 | 0.997 | 0.997 | 0.979 | 0.974 | 0.983 | 0.983 | 0.990 | 0.989 | 0.989 | 0.988 | 0.999 | 0.999 | 1 | 0.999 | 0.995 | 0.993 | 0.997 |
| S14 | 0.995 | 0.995 | 0.971 | 0.966 | 0.976 | 0.977 | 0.986 | 0.986 | 0.984 | 0.984 | 0.998 | 0.999 | 0.999 | 1 | 0.995 | 0.994 | 0.994 |
| S15 | 0.986 | 0.986 | 0.958 | 0.951 | 0.963 | 0.962 | 0.977 | 0.975 | 0.973 | 0.972 | 0.993 | 0.997 | 0.995 | 0.995 | 1 | 1 | 0.986 |
| S16 | 0.982 | 0.983 | 0.951 | 0.944 | 0.957 | 0.957 | 0.971 | 0.969 | 0.968 | 0.966 | 0.991 | 0.996 | 0.993 | 0.994 | 1 | 1 | 0.982 |
| R | 1 | 1 | 0.990 | 0.987 | 0.993 | 0.993 | 0.997 | 0.997 | 0.997 | 0.997 | 0.998 | 0.993 | 0.997 | 0.994 | 0.986 | 0.982 | 1 |

2.7.4 HPLC 指纹图谱的聚类分析^[14-15] 采用“SPSS 软件”将 16 批不同产地的苦豆籽和苦豆草提取物作为观察量,将其中每个提取物的共有峰的相对峰面积作为变量,分别对苦豆籽和苦豆草总生物碱提取物指纹图谱的数据进行系统聚类分析,采用组间均联法,利用欧氏距离平方法作为样品的测度。分别计算 16 批苦豆籽和苦豆草总生物碱提取物样本间的欧式距离,经过优化得到聚类分析图,见图 6,7。从图 6 可以看出,16 批苦豆籽总生物碱提取物样品被分为三类,第一类包括 1,2,7,8,9,10,11,12,13,14 号样品;第二类包括 15,16 号样品;第三类包括 3,4,5,6 号样品;从图 7 可以看出,16 批苦豆草总生物碱提取物样品被分为三类,1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13 号样品可分为第一类;15,16 号样品可分为第二类;14 号样品可分为第三类。

2.7.5 主成分分析^[16] 采用 SPSS 统计分析软件对 16 批苦豆籽和苦豆草提取物进行主成分分析,即

照图谱,利用平均数法,设定保留时间误差在 0.5 min 以内,分别对 16 批苦豆籽和苦豆草提取物指纹图谱进行数据分析,各图谱之间、各图谱与共有模式之间的相似度见表 4,5。从结果可以看出 16 批苦豆籽和苦豆草提取物相似度均 >0.940,建立的苦豆籽和苦豆草提取物指纹图谱共有模式,可作为定性鉴别的依据;相对峰面积比则反映了不同产地苦豆籽和苦豆草总生物碱提取物的定量差异。从相似度数值上看,不同产地苦豆籽和苦豆草提取物指纹图谱没有明显差异,具有良好的一致性,提取纯化工艺稳定。

将它们投影至低维空间来观察之间的微细差别。先将原始数据矩阵标准化处理运算,通过主成分分解,从原来的 n 维降到 m 维($n > \dots > m$),能够使数据更易于处理,并且能在保持数据原有信息不丢失的基础上直观地从投影图上看出来样本的分类情况。通过主成分提取分析,苦豆籽和苦豆草提取物对应于最大特征值的主成分累积贡献率分别为 89.707% 和 96.803% (见表 6,7),基本可以表征原始因子代表的全部信息。以主成分 1,2 所组成的二维投影图见图 8,9。可以看出,16 批不同产地苦豆籽和苦豆草提取物可分为三类,与聚类分析的结果基本一致。

3 讨论

3.1 模式识别技术应用 采用模式识别技术发现和解析指纹图谱潜在信息,能够实现对中药材及中药提取物的快速鉴别和质量控制。本文利用了模式识别技术之一的聚类分析和主成分分析,分别对宁

表 5 16 批苦豆草总生物碱提取物相似度评价

Table 5 Similarity evaluation results of total alkaloids extract of 16 batches *Sophora alopecuroides* herba

| No. | S1 | S2 | S3 | S4 | S5 | S6 | S7 | S8 | S9 | S10 | S11 | S12 | S13 | S14 | S15 | S16 | R |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| S1 | 1 | 0.998 | 0.969 | 0.978 | 0.992 | 0.994 | 0.963 | 0.965 | 0.981 | 0.999 | 0.953 | 0.998 | 0.971 | 0.984 | 0.973 | 0.973 | 0.992 |
| S2 | 0.998 | 1 | 0.965 | 0.979 | 0.993 | 0.994 | 0.960 | 0.964 | 0.975 | 0.999 | 0.952 | 0.997 | 0.966 | 0.985 | 0.969 | 0.969 | 0.990 |
| S3 | 0.969 | 0.965 | 1 | 0.974 | 0.975 | 0.971 | 0.991 | 0.989 | 0.988 | 0.970 | 0.990 | 0.970 | 0.997 | 0.974 | 0.991 | 0.990 | 0.991 |
| S4 | 0.978 | 0.979 | 0.974 | 1 | 0.980 | 0.983 | 0.968 | 0.953 | 0.955 | 0.981 | 0.969 | 0.982 | 0.974 | 0.984 | 0.956 | 0.955 | 0.984 |
| S5 | 0.992 | 0.993 | 0.975 | 0.98 | 1 | 0.998 | 0.966 | 0.972 | 0.977 | 0.993 | 0.957 | 0.992 | 0.975 | 0.995 | 0.981 | 0.981 | 0.994 |
| S6 | 0.994 | 0.994 | 0.971 | 0.983 | 0.998 | 1 | 0.963 | 0.965 | 0.973 | 0.994 | 0.955 | 0.993 | 0.974 | 0.993 | 0.976 | 0.976 | 0.992 |
| S7 | 0.963 | 0.96 | 0.991 | 0.968 | 0.966 | 0.963 | 1 | 0.989 | 0.980 | 0.964 | 0.992 | 0.963 | 0.993 | 0.963 | 0.983 | 0.981 | 0.986 |
| S8 | 0.965 | 0.964 | 0.989 | 0.953 | 0.972 | 0.965 | 0.989 | 1 | 0.988 | 0.967 | 0.982 | 0.963 | 0.986 | 0.964 | 0.992 | 0.991 | 0.987 |
| S9 | 0.981 | 0.975 | 0.988 | 0.955 | 0.977 | 0.973 | 0.980 | 0.988 | 1 | 0.979 | 0.971 | 0.978 | 0.987 | 0.967 | 0.993 | 0.993 | 0.991 |
| S10 | 0.999 | 0.999 | 0.970 | 0.981 | 0.993 | 0.994 | 0.964 | 0.967 | 0.979 | 1 | 0.956 | 0.999 | 0.970 | 0.987 | 0.971 | 0.971 | 0.992 |
| S11 | 0.953 | 0.952 | 0.990 | 0.969 | 0.957 | 0.955 | 0.992 | 0.982 | 0.971 | 0.956 | 1 | 0.955 | 0.990 | 0.962 | 0.975 | 0.972 | 0.980 |
| S12 | 0.998 | 0.997 | 0.970 | 0.982 | 0.992 | 0.993 | 0.963 | 0.963 | 0.978 | 0.999 | 0.955 | 1 | 0.971 | 0.988 | 0.969 | 0.969 | 0.991 |
| S13 | 0.971 | 0.966 | 0.997 | 0.974 | 0.975 | 0.974 | 0.993 | 0.986 | 0.987 | 0.970 | 0.990 | 0.971 | 1 | 0.973 | 0.990 | 0.989 | 0.992 |
| S14 | 0.984 | 0.985 | 0.974 | 0.984 | 0.995 | 0.993 | 0.963 | 0.964 | 0.967 | 0.987 | 0.962 | 0.988 | 0.973 | 1 | 0.972 | 0.972 | 0.989 |
| S15 | 0.973 | 0.969 | 0.991 | 0.956 | 0.981 | 0.976 | 0.983 | 0.992 | 0.993 | 0.971 | 0.975 | 0.969 | 0.990 | 0.972 | 1 | 1 | 0.991 |
| S16 | 0.973 | 0.969 | 0.990 | 0.955 | 0.981 | 0.976 | 0.981 | 0.991 | 0.993 | 0.971 | 0.972 | 0.969 | 0.989 | 0.972 | 1 | 1 | 0.990 |
| R | 0.992 | 0.990 | 0.991 | 0.984 | 0.994 | 0.992 | 0.986 | 0.987 | 0.991 | 0.992 | 0.98 | 0.991 | 0.992 | 0.989 | 0.991 | 0.990 | 1 |

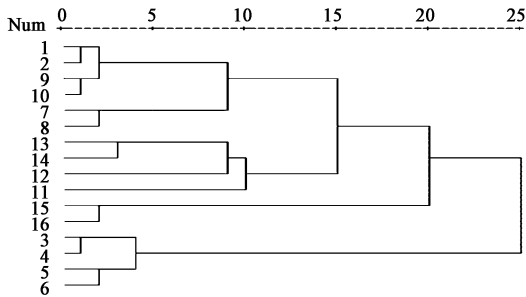


图 6 苦豆籽总生物碱提取物指纹图谱聚类分析
Fig. 6 Fingerprint cluster analysis of total alkaloids extract of *Sophora alopecuroides* fructus

表 6 苦豆籽总生物碱提取物主成分分析

Table 6 Principal component analysis results of total alkaloids extract of *Sophora alopecuroides* fructus

| 主成分 | 贡献率 | 累积贡献率 | 主成分 | 贡献率 | 累积贡献率 |
|-----|--------|--------|-----|-------|---------|
| 1 | 61.829 | 61.829 | 8 | 0.288 | 99.711 |
| 2 | 19.523 | 81.352 | 9 | 0.175 | 99.885 |
| 3 | 8.355 | 89.707 | 10 | 0.075 | 99.960 |
| 4 | 6.437 | 96.144 | 11 | 0.023 | 99.983 |
| 5 | 1.721 | 97.865 | 12 | 0.013 | 99.997 |
| 6 | 0.943 | 98.808 | 13 | 0.003 | 100.000 |
| 7 | 0.615 | 99.423 | | | |

表 7 苦豆草总生物碱提取物主成分分析

Table 7 Principal component analysis results of total alkaloids extract of *Sophora alopecuroides* herba

| 主成分 | 贡献率 | 累积贡献率 | 主成分 | 贡献率 | 累积贡献率 |
|-----|--------|--------|-----|-------|---------|
| 1 | 70.472 | 70.472 | 5 | 0.456 | 99.973 |
| 2 | 16.406 | 86.879 | 6 | 0.019 | 99.992 |
| 3 | 9.924 | 96.803 | 7 | 0.008 | 100.000 |
| 4 | 2.714 | 99.517 | 8 | 0.000 | 100.000 |

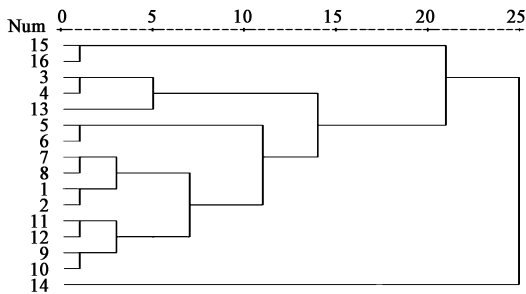


图 7 苦豆草总生物碱提取物指纹图谱聚类分析
Fig. 7 Fingerprint cluster analysis of total alkaloids extract of *Sophora alopecuroides* herba

夏、内蒙古、甘肃、陕西、新疆、青海不同产地的苦豆子种籽和草总生物碱提取物指纹图谱进行研究,收集的 16 个苦豆子样品,分别提取苦豆籽和苦豆草总生物碱提取物。苦豆籽提取物分析产于定边、灵武、盐池、新疆、甘肃的可分为一类;产于内蒙古临河、左旗为一类;产于青海为一类;苦豆草提取物分析产于

定边、灵武、盐池、新疆、甘肃酒泉、临河、左旗的可分为一类,产于青海的为一类,产于甘肃张掖的为一类。总体来说,苦豆籽和苦豆草采用统一的生产工艺提取总生物碱,地域性对其影响不大,这可能是因为它们生长的自然环境相似,即地处西北,属于旱沙生地带。

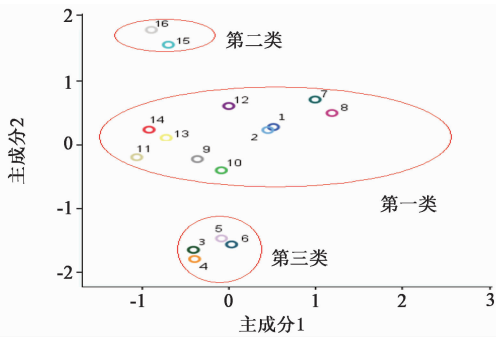


图 8 苦豆籽总生物碱提取物指纹图谱主成分分析投影
Fig. 8 Principal component analysis projection of total alkaloids extract of *Sophora alopecuroides* fructus

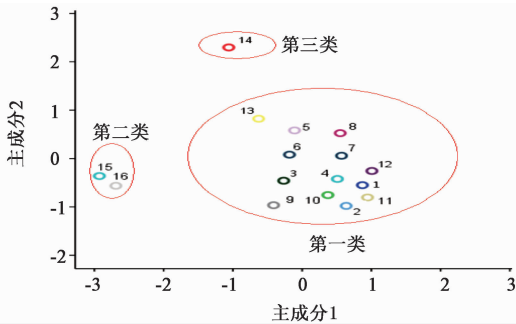


图 9 苦豆草总生物碱提取物指纹图谱主成分分析投影
Fig. 9 Principal component analysis projection of total alkaloids extract of *Sophora alopecuroides* herba

3.2 指纹图谱分析 16 批不同产地的苦豆籽和苦豆草总生物碱提取物指纹图谱中,主要特征峰的整体图貌基本一致,提取物的化学成分比较稳定,但相对峰面积相差较大,说明不同产地的苦豆籽和苦豆草总生物碱提取物中单体生物碱的含量有较大的差异;苦豆草提取物中含有苦豆碱,籽提取物中不含苦豆碱,苦豆草提取物中苦参碱和槐定碱含量比籽提取物中高,而氧化槐果碱、氧化苦参碱和槐定碱则显著低于籽提取物。通过苦豆草和苦豆籽提取物指纹图谱建立,为苦豆子中各类单体生物碱的提取提供科学依据和保证质量可控,提取物中更多的单体生物碱提取和确认需要进一步研究。

3.3 聚类分析和主成分分析 通过以上对苦豆籽和苦豆草提取物指纹图谱的聚类分析与主成分分析,其判断结果基本一致,均对不同产地苦豆籽和苦豆草提取物作了较好的区分,说明模式识别方法直观、合理、可行,可作为相似度评价方法的有益补充。可利用中药指纹图谱的定性和定量信息进行全面、科学的质量控制,客观地评价中药、中药提取物及中

药制剂内在质量的真实性和一致性。

[参考文献]

[1] 廖春燕,梁健,杨燕,等. 苦豆子的药理及应用概述[J]. 中国民族民间医药,2009,18(3):6-8.

[2] 刘军,熊元君,李勇,等. 苦豆子研究近况[J]. 新疆中医药,2006,24(6):60-63.

[3] 李爱华,孙兆军. 苦豆子资源开发现状及前景初探[J]. 宁夏大学学报:自然科学版,2000,21(4):354-356.

[4] 焦河玲,邓虹珠,王晓娟,等. 苦豆子总碱对 S180 荷瘤小鼠的抑瘤作用[J]. 中国实验方剂学杂志,2011,17(2):163-165.

[5] 杨巧丽,黄华,王雪,等. 苦豆子提取物急性毒性的测定及对实验性肝损伤的影响[J]. 中国实验方剂学杂志,2008,14(12):68-70.

[6] 陈海燕,郭鸿雁,冷晓红. 宁夏道地药材苦豆子的不同药用部位中生物碱成分和含量的测定分析[J]. 北方园艺,2013(17):165-167.

[7] 刘振龙,张丽,魏蕾初,等. HPLC 同时测定苦豆子总碱中 8 种生物碱含量[J]. 中国实验方剂学杂志,2013,19(8):142-145.

[8] 李凯,王银兰,朱会秦. HPLC 法测定苦豆子总碱中 3 种生物碱的含量[J]. 西北药学杂志,2004,4(2):53-54.

[9] 白志川. 玄参药材 HPLC 指纹图谱的研究[J]. 中药材,2006,29(12):1295-1299.

[10] 田菁,范欣戎,李晓东,等. HPLC 法定性定量分析苦豆草药材中多个生物碱成分[J]. 药物分析杂志,2010,30(5):810-813.

[11] 古丽娜·沙比尔,吴韬,阿吉艾克拜尔·艾萨,等. 苦豆子 HPLC 色谱指纹图谱研究[J]. 中药材,2008,31(1):38-41.

[12] 秦晶,陈国锋,韩丽妹,等. 龙胆药材及龙胆总苷提取物的 HPLC 指纹图谱研究[J]. 中国新药杂志,2012,21(13):1466-1469.

[13] 周玉新,雷海明. 中药指纹图谱研究技术[M]. 北京:化学工业出版社,2002:131-160.

[14] 李越峰,严兴科,沈菲,等. 白芍 HPLC 指纹图谱相似度的分析研究[J]. 中成药,2008,30(7):942-945.

[15] 黄勇,郑林,王爱民,等. 贵州产荜草药材指纹图谱的模式识别研究[J]. 中成药,2008,30(7):945-949.

[16] 尹春梅,韩世柳,田成旺,等. 诃子 HPLC 指纹图谱及模式识别研究[J]. 中草药,2010,41(9):1467-1469.

[责任编辑 顾雪竹]