

宁夏产柴胡药材与其对照药材的 HPLC 指纹图谱及近红外光谱比较

赵建军¹, 高晓娟¹, 雍婧姣¹, 张霞¹, 王英华^{1,2}, 马玲², 王汉卿^{1,3*}

(1. 宁夏医科大学药学院, 银川 750004; 2. 宁夏回族自治区药品检验所, 银川 750004; 3. 宁夏回药现代化工程技术研究中心, 宁夏医科大学回医药现代化省部共建教育部重点实验室, 银川 750004)

[摘要] 目的:通过宁夏13批柴胡药材与对照药材的HPLC指纹图谱和近红外图谱研究,对宁夏柴胡药材进行质量评价。方法:分别建立HPLC指纹图谱和近红外光谱,比较13批柴胡药材与对照药材HPLC和近红外光谱的相似度,并分别对13批柴胡药材和对照药材的共有峰面积和近红外吸收进行配对样本 t 检验。结果:13批柴胡药材与对照药材色谱指纹图谱和近红外图谱的相似度分别 >0.901 和 0.982 ,结合13批柴胡药材与对照药材共有峰面积(近红外为对应点吸收)的配对样本 t 检验验证,均无显著差异,验证了13批柴胡药材与对照药材质量的一致性较高。结论:本研究基于色谱指纹图谱与近红外图谱,并结合配对样本 t 检验对分析结果进行验证,认为13批宁夏产柴胡药材与对照药材质量无显著差异。研究采用两种综合性较强的检测手段,避免了分析中因指纹图谱相似度阈值限定不明确而引起的误判,为分析结果提供了可靠的依据,为完善中药材质量控制方法提供了新的思路。

[关键词] 柴胡; 指纹图谱; 近红外; 化学成分; 质量控制

[中图分类号] R284 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2017)08-0050-07

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2017080050

[网络出版地址] <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20170209.1138.008.html>

[网络出版时间] 2017-02-09 11:38

Comparative Study on HPLC Finger-print and Near-infrared Spectra of Bupleuri Radix Produced in Ningxia and Its Control Medicinal Herb

ZHAO Jian-jun¹, GAO Xiao-juan¹, YONG Jing-jiao¹, ZHANG Xia¹,
WANG Ying-hua^{1,2}, MA Ling², WANG Han-qing^{1,3*}

(1. College of Pharmacy, Ningxia Medical University, Yinchuan 750004, China; 2. Ningxia Institute for Drug Control, Yinchuan 750004, China; 3. Ningxia Research Center of Modern Hui Medicine Engineering and Technology, Ningxia Medical University, Key Laboratory of Hui Ethnic Medicine Modernization of Ministerial and Provincial Co-Sponsorship, Ningxia Medical University, Yinchuan 750004, China)

[Abstract] **Objective:** To evaluate the quality of Bupleuri Radix produced in Ningxia by HPLC finger-print and near-infrared spectrum for 13 batches of Bupleuri Radix and its control medicinal herb. **Method:** HPLC finger-print and near-infrared spectroscopy were built up for comparing the similarities between the 13 batches of Bupleuri Radix and its control medicinal herb, respectively. Furthermore, the paired t -test was carried out to analyze common peak areas and near-infrared spectrum between the 13 batches of Bupleuri Radix and control

[收稿日期] 20161205

[基金项目] 宁夏科技支撑计划项目(2015BY032)

[第一作者] 赵建军,副教授,从事中药材鉴定与质量评价的研究, E-mail: 1076117340@qq.com

[通讯作者] *王汉卿,博士,副教授,从事中药资源开发利用与保护的研究, Tel: 18909590509, E-mail: wwwhhq@163.com

medicinal herb, respectively. **Result:** The results showed that the similarities of HPLC finger-print and near-infrared spectrum for the 13 batches of Bupleuri Radix and control medicinal herb were more than 0.901 and 0.982, respectively. Moreover, paired sample *t*-test showed no significant difference between common peak areas of the 13 batches of Bupleuri Radix produced in Ningxia and control medicinal herb. This verified a high consistency between the 13 batches of Bupleuri Radix and control medicinal herb. **Conclusion:** On the basis of methods of chromatographic finger-print and near-infrared spectrum, this study applied paired sample *t*-test to verify analysis results, which suggested no significant difference between the 13 batches of Bupleuri Radix produced on Ningxia and control medicinal herb. The study used two comprehensive detection means, which could avoid erroneous judgment caused by uncertain threshold values of similar degree in the chromatographic finger-print and provide a reliable basis for the analysis results and new ideas for improving the quality control method of traditional Chinese medicinal herbs.

[**Key words**] Bupleuri Radix; finger-print; near-infrared spectrum; chemical composition; quality control

柴胡为伞形科植物柴胡或狭叶柴胡的干燥根,始载于《神农本草经》,具有疏散退热、疏肝解郁、升阳举气之功,为常用中药之一^[1]。柴胡主产于我国东北、华北、西北、华东和华中各地;狭叶柴胡又名红柴胡,分布于黑龙江、吉林、辽宁、甘肃等省^[2]。近年来,由于柴胡价格的不断升高,野生柴胡资源遭到过量无序采挖,资源蕴藏量急剧下降^[3],栽培柴胡已成为主要的商品柴胡。柴胡因产量明显大于狭叶柴胡而成为主流商品药材。作为宁夏重点地道药材,柴胡主要分布在六盘山冷凉半阴湿药材区及贺兰山林区药材区,且隆德县已具有一定的种植规模^[4]。

柴胡中含有挥发油类、脂肪油类、三萜皂苷、黄酮类、甾体类等,其中柴胡皂苷是柴胡的主要成分及重要活性成分之一^[5]。研究表明不同产地柴胡药材中总皂苷含量存在显著差异^[6-7]。中药的质量是保证中药安全、有效、可控、稳定的基础,其真伪优劣直接影响临床疗效。色谱指纹图谱具有重复性高、分离性能好、分析速度快,使用范围广等优点已被广泛用于中药质量的评价^[8],但是试验条件的影响及图谱解析时缺乏客观的相似度评价阈值等都给中药材评价工作造成了一定困难^[9]。近红外光谱作为一种快速、价廉、无损分析方法,其与化学计量学结合,已被用于农业、食品、化学和石油化工等领域的定性和定量分析^[10]。近年来,关于柴胡的相关研究报道侧重于药理或其组方、配伍研究^[11-13]。其质量控制的研究则主要以 HPLC 测定部分指标成分为主^[14-15],对于近红外和 HPLC 两种综合、模糊的中药材质量控制方法是否可以作为互补或替换的方法使用未见相关研究报道。

本研究采用 HPLC 测定 13 批宁夏柴胡药材及

1 批柴胡对照药材中柴胡皂苷的含量并建立色谱指纹图谱。同时,基于近红外光谱分析技术建立柴胡药材的光谱指纹图谱。分别比较柴胡药材与对照药材的质量差异,并对色谱指纹图谱及近红外光谱进行比较分析,进而对宁夏地区柴胡药材进行质量评价。

1 材料

1260 系列高效液相色谱仪(1260 LC 色谱工作站,G1313A 自动进样器,G1316A 柱温箱,G1311A 四元泵,G1379A 脱气机,G1314A 紫外检测器,美国 Agilent 公司),AE-240 型 1/万电子分析天平(中国梅特勒-托利多仪器有限公司),KQ-250TDB 型超声清洗器(昆山市超声仪器有限公司),Matrix-F 型傅利叶变换近红外光谱仪(德国 Bruker 公司)。

对照品柴胡皂苷 a(93.2%,批号 110777-201510),柴胡皂苷 d(97.3%,批号 110778-201510)均购于中国食品药品检定研究院;甲醇、乙腈为色谱纯,娃哈哈纯净水,其他试剂均为分析纯。

13 批柴胡药材采自宁夏不同产区,经王英华主任药师鉴定为伞形科植物柴胡 *Bupleurum chinense* 的干燥根,样本信息见表 1。对照药材北柴胡(批号 120992-201509)购于中国食品药品检定研究院。

2 方法

2.1 色谱条件 Phenomenex Gemini C₁₈ 色谱柱(4.6 mm × 250 mm, 5 μm),流动相乙腈(A)-水(B)梯度洗脱程(0 ~ 20 min, 5% ~ 30% A; 20 ~ 50 min, 30% ~ 80% A; 50 ~ 70 min, 80% ~ 95% A),流速 1.0 mL·min⁻¹,柱温 30 ℃,检测波长 210 nm,进样量 10 μL。

2.2 对照品溶液制备 精密称定柴胡皂苷 a 对照品 0.004 05 g,柴胡皂苷 d 对照品 0.005 03 g,分别置

于 10 mL 量瓶中,加适量甲醇使溶解,定容至刻度,配置成质量浓度分别为 $0.405 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.503 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的柴胡皂苷 a 和柴胡皂苷 d 对照品溶液,备用。

表 1 13 批柴胡药材产地信息及其柴胡皂苷质量分数

Table 1 Origin information of 13 batches of Bupleuri Radix and saikosaponin quality score

No.	产地	种源	质量分数/%	
			柴胡皂苷 a	柴胡皂苷 d
1	西吉红耀	野生	0.215	0.197
2	同心罗山	野生	0.174	0.149
3	海源月亮山	野生	0.161	0.143
4	隆德六盘山	野生	0.282	0.265
5	泾源黄花	野生	0.402	0.347
6	隆德沙塘	栽培	0.342	0.274
7	隆德神林	栽培	0.198	0.172
8	隆德温堡	栽培	0.261	0.235
9	隆德联财	栽培	0.386	0.27
10	隆德山河	栽培	0.177	0.146
11	隆德城关	栽培	0.179	0.148
12	泾源惠台	野生	0.258	0.219
13	西吉新民	野生	0.368	0.267
14	对照药材	-	0.216	0.216

2.3 供试品溶液制备 柴胡药材粉碎,过 80 目筛,精密称定 0.5 g,置 50 mL 量瓶中,加入 5% 浓氨液甲醇溶液 25 mL,称定质量,30 ℃ 超声提取 30 min,静置,补足损失质量,取上清液过 $0.45 \mu\text{m}$ 微孔滤膜,即得。

2.4 方法学考察

2.4.1 标准曲线制备 分别精密量取 $0.405 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的柴胡皂苷 a 和 $0.503 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 柴胡皂苷 d 对照品溶液各 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 mL,置于 10 mL 量瓶中,加甲醇稀释至刻度,摇匀,分别吸取稀释液各 10 μL ,按 2.1 项色谱条件测定,分别以峰面积为纵坐标,质量浓度为横坐标,绘制标准曲线,得柴胡皂苷 a 的回归方程 $Y = 742.3.7X - 0.182.9$ ($r = 0.9994$),表明柴胡皂苷 a 质量浓度在 $0.02025 \sim 0.1620 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 与峰面积线性关系良好;得柴胡皂苷 d 回归方程 $Y = 603.2.9X - 25.423$ ($r = 0.9992$),表明柴胡皂苷 d 质量浓度在 $0.02065 \sim 0.2012 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 与峰面积线性关系良好。

2.4.2 精密度试验 取 14 号对照药材供试品溶液,连续进样 6 次,以柴胡皂苷 a 为标准峰,各主要色谱峰相对峰面积和相对保留时间的 RSD 均 <

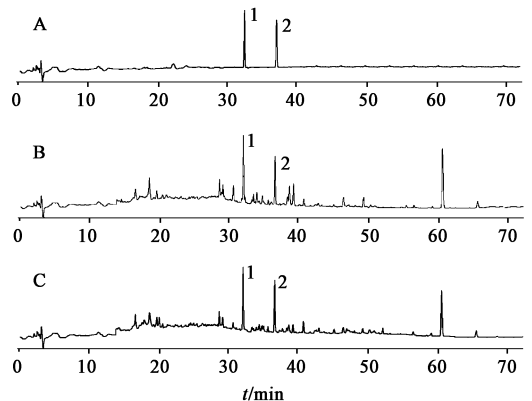
3.0%,表明仪器精密度良好。

2.4.3 重复性试验 取 14 号对照药材粉末 6 份,每份 0.5 g,按 2.3 项制备供试品溶液,按 2.1 项色谱条件进样检测。6 次测得的各主要色谱峰峰面积和保留时间的 RSD 均 < 3.0%,表明该方法重复性良好。

2.4.4 稳定性试验 取 14 号对照药材供试品溶液,分别于放置 0, 2, 4, 8, 12, 24 h 时,按 2.1 项色谱条件进样检测。测得各时间段主要色谱峰峰面积和保留时间的 RSD 均 < 3.0%,表明供试品溶液 24 h 内稳定性良好。

2.4.5 加样回收率试验 精密称取 14 号对照药材样品 0.25 g, 6 份,分别加入柴胡皂苷 a 和柴胡皂苷 d 对照品溶液各 2.5 mL,按 2.3 项制备供试品溶液,按 2.1 项色谱条件进样检测,柴胡皂苷 a, d 的平均回收率分别为 97.8%, 98.1%, RSD 分别为 2.1%, 1.9%。

2.5 样品色谱测定 分别精密吸取对照品和供试品溶液,按 2.1 项下色谱条件进样检测,记录 70 min 色谱见图 1。



A. 对照品; B. 对照药材; C. 1 号样品; 1. 柴胡皂苷 a; 2. 柴胡皂苷 d

图 1 柴胡 HPLC

Fig. 1 HPLC of Bupleuri Radix

2.6 样品近红外光谱测定 分别取烘干至恒重且过 80 目筛的柴胡药材粉末适量,在 Matrix-F 型傅利叶变换近红外光谱仪扫描近红外光谱(测试条件为分辨率 8 cm^{-1} ,样品累积扫描次数 32 次,背景累积扫描数 32 次,光谱范围 $12000 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$,软件为 OPUS 5.5)。每个样品平行测定 6 次,取平均值作为该样品的原始光谱,环境条件为温度 23 ℃,湿度 40%。

2.7 数据分析

2.7.1 指纹图谱相似度分析 采用中国药典委员会颁布的“中药色谱指纹图谱相似度评价”(2004A 版),以对照药材色谱峰为参照峰,对 13 批柴胡药

材和对照药材指纹图谱进行自动匹配,并对所有的 HPLC 指纹图谱全谱进行相似度计算,用相关系数表征相似度。

2.7.2 近红外特征谱段相关系数分析 采用 OPUS 5.5 软件对获取的各批次柴胡药材及对照药材的近红外光谱进行一阶导数 + 矢量归一化预处理,以对照药材近红外光谱为参考光谱,计算各批次柴胡药材测定光谱与参考光谱的相关系数,比较其与参考光谱的相似程度。

2.7.3 共有峰差异显著性分析 采用 SPSS 19.0 中的配对样本 *t* 检验分别分析各柴胡药材与柴胡对照药材的色谱指纹图谱和光谱指纹图谱共有峰吸收是否存在显著差异。

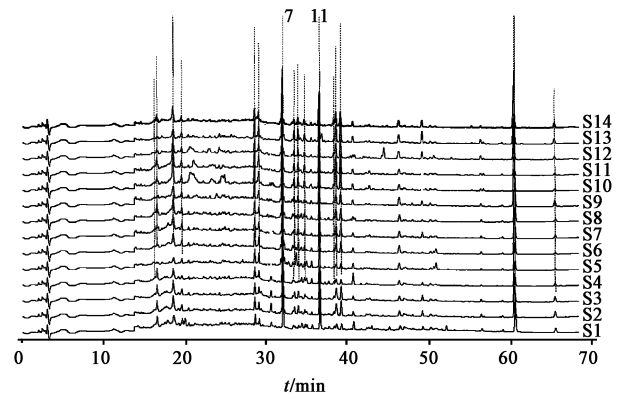
3 结果

3.1 柴胡皂苷含量测定 采用 HPLC 测定 13 批宁夏柴胡药材和柴胡对照药材中柴胡皂苷 a 和柴胡皂苷 d 的含量数据见表 1。由表 1 可知,13 批柴胡药材中柴胡皂苷的含量(柴胡皂苷 a 的含量与柴胡皂苷 d 质量分数之和)均高于 2015 年版《中国药典》规定的质量分数(0.3%),说明各批次柴胡药材均可作为合格药材使用。

3.2 柴胡色谱指纹图谱及相似度评价 13 批柴胡药材和柴胡对照药材按 2.1 项制备供试品溶液后按

2.3 项 色谱条件进行检测,记录 70 min 色谱图,建立了黄芩 HPLC 指纹图谱。色谱记录数据经 Agilent 工作站导出 AIA 格式数据后输入中药色谱指纹图谱相似度评价软件中进行共有峰标定和相似度计算。以匹配数目为 14 的色谱峰为共有峰,共标定 16 个共有峰(图 2),共有峰 1~16 号的保留时间分别为 16.346, 16.644, 18.639, 19.699, 28.641, 29.141, 32.048, 33.478, 33.962, 34.761, 36.583, 38.340, 38.610, 39.199, 60.453, 65.449 min, RSD 均 < 0.3, 峰面积见表 2。由表 2 可知,各共有峰保留时间的 RSD < 0.3%, 说明该方法准确、可靠,可以用于柴胡药材的质量评价。以 14 号柴胡对照药材为参照谱图计算的相似度结果见表 3。由表 3 可知,用于建立指纹图谱的 13 批柴胡药材和柴胡对照药材相似度较高(0.901~0.967),说明宁夏柴胡药材与对照药材的一致度较高。

3.3 柴胡药材共有峰面积与柴胡对照药材共有峰面积差异分析 依据表 2 中各样品共有峰面积值,13 批柴胡的共有峰面积值分别与柴胡对照药材共有峰面积进行配对样本 *t* 检验,检验结果见表 4。由表 4 可知,各批次柴胡药材的共有峰面积与对照药



S1~S14. 依次代表 1~13 号柴胡药材和柴胡对照药材(表 2 同);
7. 柴胡皂苷 a; 11. 柴胡皂苷 d

图 2 13 批柴胡药材和柴胡对照药材 HPLC 指纹谱
Fig. 2 HPLC finger-print of 13 batches of Bupleuri Radix and control medicinal herb

材共有峰面积无显著差异。

3.4 柴胡药材近红外光谱分析 获取的 13 批柴胡药材及柴胡对照药材的近红外原始光谱见图 3。近红外光谱常受到光程、样品厚度、基线漂移等因素的影响,在分析之前需要对其进行预处理。矢量归一化可以消除光程或样品厚度的影响,而导数化可以消除基线漂移等因素的影响,本研究采用一阶导数 + 矢量归一化对各批柴胡药材近红外图谱进行预处理,预处理后图谱见图 4。对预处理后的近红外图谱利用 OPUS 软件,以对照药材图谱为参照谱图,计算各批次柴胡近红外图谱与柴胡对照药材图谱的相似度结果见表 5。由表 5 可知,各批次柴胡药材与柴胡对照药材的近红外光谱相似度较高(0.982~0.991),说明各宁夏柴胡药材与对照药材的一致度较高,均可以作为合格柴胡药材药用。

3.5 柴胡药材与柴胡对照药材近红外吸收差异 利用 OPUS 软件对各批近红外光谱进行一阶导数和矢量归一化预处理后导出各点吸收数据,分别将 13 批柴胡药材的近红外吸收数据与柴胡对照药材的吸收数据进行配对样本 *t* 检验,检验结果见表 6。由表 6 可知,各批次柴胡药材的近红外吸收与对照药材近红外吸收无显著差异。

4 讨论

中药指纹图谱可以从整体上全面反映中药中所含有的复杂成分,从而达到中药质量控制的目的。常用的中药指纹图谱的研究方法包括薄层色谱法、液相色谱法、气相色谱法、近红外光谱法等^[16],其中液相色谱法因分离效能高、灵敏度高、分析速度快等

表 2 13 批柴胡药材和柴胡对照药材共有峰的峰面积

Table 2 Areas of common peaks for finger-print of 13 batches of Bupleuri Radix and control medicinal herb

No.	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
1	314.480	357.617	354.341	399.309	304.899	228.119	244.666
2	848.670	734.830	721.190	783.201	268.942	270.381	478.057
3	1 433.060	1 191.438	1 443.778	1 014.011	998.978	962.800	1 624.560
4	479.220	428.244	415.752	247.363	313.275	363.080	403.447
5	567.090	712.264	617.624	635.380	725.431	805.691	655.250
6	379.210	460.567	452.883	621.575	634.979	468.451	452.691
7	2 212.440	2 514.139	2 182.482	2 744.312	3 008.590	3 233.090	2 595.130
8	198.230	343.560	314.900	79.100	164.550	301.970	255.080
9	129.880	410.980	371.030	99.680	190.990	359.290	338.320
10	225.080	280.800	271.380	415.070	281.330	347.120	352.310
11	2 084.480	2 048.150	1 861.430	2 623.010	1 229.470	1 982.160	2 054.420
12	185.390	209.490	203.210	183.450	158.060	209.750	200.570
13	432.370	934.760	899.500	372.500	334.590	629.440	757.570
14	364.990	961.000	871.640	308.560	368.720	714.370	888.920
15	2 408.710	2 367.030	2 158.140	1 823.360	2 085.970	3 248.030	2 378.590
16	383.660	513.280	441.210	242.880	251.700	184.890	287.789

No.	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14
1	408.657	237.585	313.472	351.014	30.234	90.256	232.590
2	850.065	131.121	527.645	811.713	208.972	137.738	496.617
3	1 376.530	1 356.460	2 154.050	2 556.590	872.865	925.964	1 348.564
4	479.844	414.113	522.388	506.423	383.968	416.857	368.488
5	840.740	918.080	803.087	841.608	550.532	901.594	669.329
6	476.741	436.955	558.155	638.261	465.666	591.180	420.403
7	2 486.880	3 560.270	3 242.980	3 352.700	2 593.130	3 734.020	2 306.940
8	199.860	295.850	405.940	492.530	268.430	457.980	298.230
9	209.450	379.250	526.800	510.700	373.470	612.630	403.930
10	404.760	183.312	479.410	476.730	335.890	513.450	433.240
11	1 542.910	2 090.400	3 319.680	3 167.190	1 843.340	2 833.010	1 901.730
12	177.560	154.820	264.980	288.770	363.630	111.610	366.280
13	756.350	641.320	1 552.990	1 238.800	1 049.630	1 244.990	921.290
14	776.160	816.420	1 326.970	1 219.230	1 185.760	1 476.990	981.740
15	2 914.480	6 351.740	1 569.230	1 369.510	3 457.490	5 405.440	3 143.610
16	230.484	531.900	184.050	191.560	273.530	441.310	404.650

优点成为最常用的指纹图谱研究方法^[17]。但由于实验条件苛刻、单一的分选与检测模式容易丢失中药材大量信息等原因,也会对分析结果产生较大影响。近年来,近红外光谱技术较多的应用于中药的鉴别和定性、定量的分析中。其方法快速、方便、准确、非侵入式分析、易于实现生产过程的在线控制等优点^[18]。但是由于近红外光谱的特征性较差致使

其对化学计量学依赖性很强^[19]。研究表明,采用近红外光谱建立的判别分析模型准确、可靠,可以用于林下山参的质量控制^[20];应用近红外分析技术可以准确可靠的快速检测川芎药材中 3 个关键质控指标^[21],采用近红外漫反射光谱和多元数据分析可以实现黄芩^[22]和厚朴^[23]药材在《中国药典》2015 年版规定检测项的同步测定及苦参、白土苓药材中

表 3 13 批柴胡药材与柴胡对照药材相似度评价

Table 3 Similarity evaluation between 13 batches of Bupleuri Radix and control medicinal herb based on HPLC

样品号	相似度	样品号	相似度	样品号	相似度
S1	0.922	S6	0.955	S11	0.914
S2	0.967	S7	0.954	S12	0.945
S3	0.956	S8	0.951	S13	0.906
S4	0.918	S9	0.942		
S5	0.901	S10	0.908		

表 4 13 批柴胡药材共有峰面积与柴胡对照药材共有峰面积差异分析

Table 4 Difference analysis for common peaks areas of 13 batches of Bupleuri Radix and control medicinal herb

样品号	<i>t</i>	<i>P</i>	样品号	<i>t</i>	<i>P</i>
S1-S14	-1.767	0.098	S8-S14	-0.720	0.482
S2-S14	-0.244	0.811	S9-S14	1.089	0.293
S3-S14	-1.051	0.310	S10-S14	1.197	0.250
S4-S14	-1.104	0.287	S11-S14	1.206	0.246
S5-S14	-2.087	0.054	S12-S14	-0.054	0.597
S6-S14	-0.327	0.748	S13-S14	1.871	0.081
S7-S14	-0.778	0.449			

注:*f*均为 15。

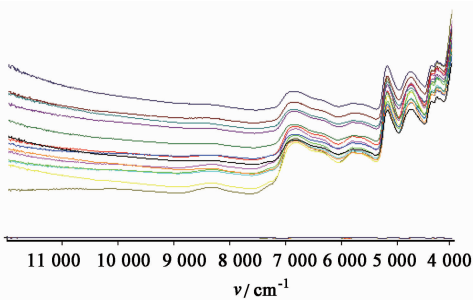


图 3 13 批柴胡药材和柴胡对照药材近红外原始光谱
Fig.3 Original near-infrared spectrum of 13 batches of Bupleuri Radix and control medicinal herb

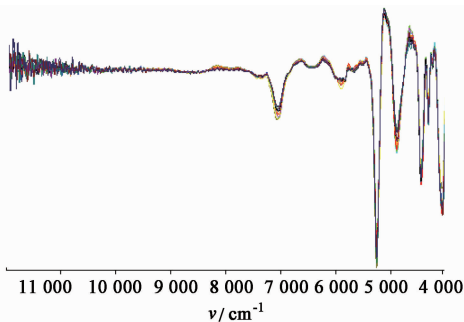


图 4 13 批柴胡药材与柴胡对照药材近红外预处理谱(一阶导数 + 矢量归一化)
Fig.4 Pretreated near-infrared spectrum of 13 batches of Bupleuri Radix and control medicinal herb (first-order derivative and vector normalization)

表 5 13 批柴胡药材近红外图谱与柴胡对照药材图谱的相似度

Table 5 Similarity between near-infrared spectra of 13 batches of Bupleuri Radix and control medicinal herb

样品号	相似度	样品号	相似度	样品号	相似度
S1	0.982	S6	0.987	S11	0.979
S2	0.982	S7	0.989	S12	0.980
S3	0.985	S8	0.988	S13	0.989
S4	0.991	S9	0.984		
S5	0.984	S10	0.985		

表 6 13 批柴胡药材近红外吸收与柴胡对照药材近红外吸收差异

Table 6 Near-infrared absorption difference between 13 batches of Bupleuri Radix and control medicinal herb

样品号	<i>t</i>	<i>P</i>	样品号	<i>t</i>	<i>P</i>
S1-S14	0.001	0.999	S8-S14	0.000	1.000
S2-S14	0.000	1.000	S9-S14	0.001	1.000
S3-S14	0.000	1.000	S10-S14	0.000	1.000
S4-S14	0.000	1.000	S11-S14	0.000	1.000
S5-S14	0.001	0.999	S12-S14	0.000	1.000
S6-S14	0.000	1.000	S13-S14	0.000	1.000
S7-S14	0.001	0.999			

注:*f*均为 2 073。

多指标成分的含量测定^[24]。

本研究分别采用 HPLC 指纹图谱和近红外光谱对宁夏 13 批柴胡药材与柴胡对照药材进行研究,不论是色谱指纹图谱研究结果还是近红外光谱研究结果,均表明 13 批柴胡药材与柴胡对照药材的相似度较高(均 > 0.9)。虽然相似度均较高,但是由于没有客观的阈值限定,为确保所得结论的可靠性,本研究同时采用 13 批柴胡药材指纹图谱共有峰面积(近红外为各点吸收值)与柴胡对照药材的共有峰面积(近红外为各点吸收值)进行配对样本 *t* 检验比较其差异,结果表明这些柴胡药材均与柴胡对照药材的吸收无显著差异,与相似度结果一致。色谱指纹图谱、近红外光谱和配对样本 *t* 检验的综合使用形成一个相互验证的过程,最终所得结果 13 批柴胡药材与柴胡对照药材品质无显著差异,可以作为合格药材使用提供了可靠的分析依据。

本研究同时采用色谱指纹图谱和近红外光谱分析柴胡与柴胡对照药材的质量差异,并结合配对样本 *t* 检验对分析结果进行验证。一方面避免了分析中因指纹图谱相似度无阈值而引起的误判;另一方面通过多种分析的相互验证,为分析结果提供了可靠的依据。研究结果显示,近红外光谱在评价宁夏产 13 批柴胡药材质量时与 HPLC 指纹图谱结果一

致,相比较而言,近红外方便、快速。虽已有研究表明可以用近红外分析技术进行质量评价,但是能否用近红外光谱补充或代替 HPLC 指纹图谱对某些中药材质量进行鉴定评价仍需要进一步研究。

[参考文献]

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[M]. 北京:中国医药科技出版社,2015:280-281.

[2] 《中国植物志》编辑委员会. 中国植物志[M]. 北京:科学出版社,1979,55(1):267.

[3] 王玉庆,牛颜冰,秦雪梅. 野生柴胡资源调查[J]. 山西农业大学学报:自然科学版,2007,27(1):103-107.

[4] 李明,安钰,左忠,等. 宁夏中药材栽培现状及对策分析[J]. 宁夏农林科技,2016,57(3):42-46.

[5] 李春娜,刘悦,刘洋洋,等. 北柴胡化学成分及活性部位研究进展[J]. 中华中医药学刊,2014,32(11):2674-2677.

[6] 卫冰,李晓坤,杨云,等. 不同产地及不同采收期北柴胡中柴胡总皂苷的含量测定[J]. 辽宁中医杂志,2012,39(12):2464-2466.

[7] 张义玲,冯成强,孟繁蕴,等. 药用柴胡属植物产地与化学成分相关性研究[J]. 生命科学研究,2006,10(4):86-89.

[8] 邵林,郭庆梅,冉蓉,等. 山东不同栽培品种金银花 HPLC 指纹图谱的比较[J]. 中国实验方剂学杂志,2011,17(19):117-121.

[9] 詹雪艳,史新元,段天璇,等. 色谱指纹图谱相似度方法的研究进展[J]. 中国实验方剂学杂志,2011,17(2):248-251.

[10] Roggo Y, Chalus P, Maurer L, et al. A review of near infrared spectroscopy and chemometrics in pharmaceutical technologies[J]. J Pharm Biomed Anal, 2007, 44(3):683-700.

[11] 张华锋,刘炯,张杰,等. 基于聚类分析和典型相关分析的北柴胡保肝作用谱效关系研究[J]. 中草药,2013,44(19):2696-2702.

[12] 于春泉,李苒,张敏,等. 柴胡-白芍药对抗抑郁作用的实验研究[J]. 中国实验方剂学杂志,2012,18(23):

286-289.

[13] 李丹,江涛,范华倩,等. 柴胡疏肝散对非酒精性脂肪肝大鼠脂质代谢及肝功能的影响[J]. 中药药理与临床,2013,29(3):8-12.

[14] 闵宇航,王京辉,范妙璇,等. 柴胡饮片皂苷类成分变化及质量控制研究[J]. 药物分析杂志,2014,34(5):836-843.

[15] 孟杰,陈兴福,杨文钰,等. 柴胡主根与侧根中柴胡皂苷 a 及皂苷 d 含量测定[J]. 药物分析杂志,2013,33(7):1218-1222.

[16] 李强,杜思邈,张忠亮,等. 中药指纹图谱技术进展及未来发展方向展望[J]. 中草药,2013,44(22):3095-3104.

[17] 陈林伟,秦昆明,徐雪松,等. 中药指纹图谱数据库的研究现状及展望[J]. 中草药,2014,45(21):3041-3047.

[18] 袁明洋,黄必胜,余驰,等. 8种含碳酸盐的矿物类中药近红外定性定量模型的建立[J]. 中国中药杂志,2014,39(2):267-272.

[19] 汪小莉,李嫒,秦昆明,等. 近红外光谱学与化学计量学在中成药液体制剂过程分析中的应用[J]. 中草药,2013,44(15):3420-3422.

[20] 卜海博,聂黎行,王丹,等. 近红外光谱法无损识别林下山参及其生长年限[J]. 光谱学与光谱分析,2012,32(7):1801-1805.

[21] 陈佳乐,金叶,陈红英,等. 川芎药材的近红外多指标快速质量评价[J]. 中草药,2016,47(6):1004-1009.

[22] 李化,苏建春,柯华香,等. 基于近红外漫反射光谱和多元数据分析的黄芩质量标准的快速评价方法研究[J]. 药物分析杂志,2015,35(3):518-523.

[23] 李化,柯华香,贺敬霞,等. 近红外漫反射光谱结合偏最小二乘法快速测定厚朴中酚类成分和水分含量[J]. 中国实验方剂学杂志,2015,21(22):72-76.

[24] 赵凤春,万楷杨,刘晓谦,等. 近红外漫反射光谱法快速测定苦参和白土苓药材中多指标成分的含量[J]. 光谱学与光谱分析,2014,34(10):2652-2656.

[责任编辑 邹晓翠]