

甘肃一、二年生红芪与黄芪黄酮类成分指纹图谱分析

叶迎¹, 王瑞海¹, 包强², 柏冬¹, 薛欣¹, 李玉梅¹, 张立石¹, 苗青¹, 许京¹, 刘丽梅^{1*}

(1. 中国中医科学院 中医基础理论研究所, 北京 100700; 2. 甘肃省中医院, 兰州 730050)

[摘要] 目的: 建立甘肃不同产地一、二年生红芪和黄芪中黄酮类成分的指纹图谱, 为科学评价甘肃红芪和黄芪的内在质量提供参考。并阐明红芪和黄芪能否替代使用的依据。方法: 应用 HPLC, 测定甘肃一年生、二年生各 28 批红芪和 28 批黄芪黄酮类成分指纹图谱。色谱条件: Agilent ZROBAX-C₁₈ 色谱柱, 流动相乙腈-0.1% 甲酸水溶液, 梯度洗脱, 流速 1.0 mL·min⁻¹, 检测波长 254 nm, 柱温 35 °C。结果: 甘肃各产地一、二年生 28 批红芪有 19 个共有峰, 28 批黄芪有 14 个共有峰, 一年生 28 批红芪和 28 批黄芪有 9 个共有峰, 二年生 28 批红芪和 28 批黄芪有 8 个共有峰。甘肃各产地一年生红芪平均相似度为 0.976, 二年生红芪平均相似度为 0.888; 甘肃各产地一年生黄芪平均相似度为 0.986, 二年生黄芪平均相似度为 0.911, 一年生红芪和黄芪相似度为 0.534, 二年生红芪和黄芪相似度为 0.490。结论: 该方法重复性好, 建立的指纹图谱为甘肃红芪和黄芪的质量控制及评价提供依据。随着药材生长年限的增加, 甘肃红芪相似度降低, 黄芪相似度降低, 红芪和黄芪相似度降低。从红芪和黄芪黄酮类成分指纹图谱相似度来看, 二者一年生和二年生的相似度均很低, 差异较大, 不适合替代使用。

[关键词] 甘肃产; 红芪; 黄芪; 黄酮; 高效液相色谱; 指纹图谱

[中图分类号] R284.1; R22; R282; R931; R2-02 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2018)03-0083-07

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2018030083

[网络出版地址] <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20171114.1100.004.html>

[网络出版时间] 2017-11-14 11:00

Flavonoids Fingerprint of One or Two Years Old Hedysari Radix and Astragali Radix

YE Ying¹, WANG Rui-hai¹, BAO Qiang², BAI Dong¹, XUE Xin¹, LI Yu-mei¹,
ZHANG Li-shi¹, MIAO Qing¹, XU Jing¹, LIU Li-mei^{1*}

(1. Institute of Basic Theory Research of Traditional Chinese Medicine (TCM), China Academy of Chinese Medical Sciences, Beijing 100700, China; 2. Gansu Province Hospital of TCM, Lanzhou 730050, China)

[Abstract] **Objective:** To establish the flavonoids fingerprints of one or two years old Hedysari Radix and Astragali Radix from different areas in Gansu province, provide reference for scientific evaluation of the intrinsic quality of Gansu Hedysari Radix and Astragali Radix, and clarify the basis on whether Hedysari Radix and Astragali Radix can be alternatively used. **Method:** HPLC was used to determine the flavonoids fingerprints of 28 batches of one or two years Hedysari Radix and 28 batches of one or two years Astragali Radix in Gansu. Chromatographic conditions: Agilent ZROBAX-C₁₈, mobile phase acetonitrile-0.1% formic acid aqueous solution, gradient elution, flowrate 1.0 mL·min⁻¹, detection wavelength 254 nm, and column temperature 35 °C. **Result:** The flavonoids fingerprint showed 19 common peaks in one or two years old Hedysari Radix, and 14 common peaks in one or two years Astragali Radix, 9 common peaks in one year old Astragali Radix and Hedysari Radix, and 8 common peaks in two years old Astragali Radix and Hedysari Radix. Among them, the average similarity was 0.976 in one year Hedysari Radix from different areas, 0.888 in two years Hedysari Radix, 0.986 in one year Astragali Radix from different areas, and 0.911 in two years Astragali Radix; the similarity was 0.534 between one year Hedysari Radix

[收稿日期] 20170710(008)

[基金项目] 中国中医科学院自主选题项目(YZ-1438)

[第一作者] 叶迎, 在读硕士, 从事质量标准研究, Tel: 18801385472, E-mail: 1011153961@qq.com

[通信作者] * 刘丽梅, 研究员, 从事中药化学质量分析研究, Tel: 010-64089019, E-mail: liulimeihb@sina.com

and Astragali Radix, and 0.490 between two years Hedysari Radix and Astragali Radix. **Conclusion:** The method is reproducible and the established fingerprints provide the basis for the quality control and evaluation of Gansu Hedysari Radix and Astragali Radix. The similarity of Hedysari Radix and Astragali Radix in Gansu was very low, and the similarity decreased with the increase of age, so these two samples are not suitable for alternative use.

[**Key words**] Gansu; Hedysari Radix; Astragali Radix; flavonoids; HPLC; fingerprint

《中国药典》2015 年版(一部)规定,红芪为豆科植物多序岩黄芪 *Hedysarum polybotrys* 的干燥根;黄芪为豆科植物蒙古黄芪 *Astragalus membranaceus* var. *mongholicus* 或膜荚黄芪 *A. membranaceus* 的干燥根;二者均具有补气升阳,固表止汗,利水消肿,生津养血,行滞通痹,托毒排脓,敛疮生肌的功效^[1]。红芪和黄芪中均含有丰富的黄酮类成分,黄酮具有抗炎,抗氧化,抗肿瘤,保护心肌等药理作用^[2-5]。中药指纹图谱技术能分析药材的整体特性,准确鉴别不同中药,识别中药本身的真伪和优劣^[6]。红芪和黄芪的道地产区均为甘肃,历来红芪常作为黄芪的替代品种使用^[7-8],而质控标准未见统一。本研究建立二者黄酮类成分指纹图谱,从二者一年生、二年生黄酮类成分指纹图谱的变化来直观分析甘肃不同产地红芪和黄芪的差异,从而阐明二者能否替代使用的依据。

1 材料

CP2202S 型和 SPS202F 型电子分析天平(美国奥豪斯公司),DZKW-4 型电子恒温水浴锅(北京中兴伟业仪器有限公司),RE-52A 型旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂),KQ-250 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司),Agilent 1200 系列高效液相色谱仪[包括四元泵,在线脱气机,柱温箱,二极管阵列检测器(DAD),化学工作站(Chemstation System 工作站),美国 Agilent 公司]。

乙腈为色谱纯,其他试剂为分析纯,水为纯净水。对照品毛蕊异黄酮苷(批号 111920-201304),芒柄花素(批号 111703-200603)购自中国食品药品检定研究院;对照品毛蕊异黄酮(批号 PS13081501),芒柄花苷(批号 PS12051101)购自成都普思生物科技有限公司,均为含量测定用;黄芪和红芪药材(各 28 批)为甘肃不同地区采样所得,经中国中医科学院中药研究所胡世林研究员鉴定符合 2015 年版《中国药典》(一部)记载的正品黄芪和红芪,鉴定结果见表 1。

2 方法与结果

2.1 对照品溶液的制备 分别精密称取毛蕊异黄酮苷、芒柄花苷、毛蕊异黄酮、芒柄花素对照品

2.25, 5.55, 1.12, 1.68 mg, 分别置于 10, 25, 100, 10 mL 量瓶中,加甲醇溶解并稀释至刻度,摇匀,即得,质量浓度分别为 225, 222, 11.2, 168 mg·L⁻¹ 的对照品储备液。取上述每种对照品溶液适量于 10 mL 量瓶中,配制成混合对照品溶液,得毛蕊异黄酮苷、芒柄花苷、毛蕊异黄酮、芒柄花素质量浓度分别为 8.525, 14.61, 8.335, 8.375 mg·L⁻¹。

2.2 供试品溶液的制备 取红芪、黄芪粉末(过 50 目筛)约 0.8 g,精密称定,分别置平底烧瓶中,精密加入 70% 乙醇 25 mL,称定质量,加热回流 3 h,取出,放冷,再称定质量,用 70% 乙醇补足减失的质量,摇匀,滤过,精密量取续滤液 12.5 mL,减压回收溶剂至干,用水溶解残渣,并转移至 5 mL 量瓶中,定容至刻度,摇匀,加水饱和正丁醇溶液萃取(4 次 × 5 mL),合并正丁醇溶液,减压回收溶剂至干,用甲醇溶解残渣,并转移至 5 mL 量瓶中,定容至刻度,摇匀,即得红芪、黄芪供试品溶液。

2.3 色谱条件

2.3.1 色谱柱选择 考察了 Agilent Extend-C₁₈ (4.6 mm × 250 mm, 5 μm), Agilent Eclipse-C₁₈ (4.6 mm × 250 mm, 5 μm), Agilent ZROBAX-C₁₈ (4.6 mm × 250 mm, 5 μm) 3 根色谱柱,结果表明 3 根色谱柱对样品的分离效果差别不大,Agilent ZROBAX-C₁₈ 分离得到的色谱峰稍多一些,故选择 Agilent ZROBAX-C₁₈。

2.3.2 流动相的选择 对比乙腈-0.1% 甲酸水溶液和乙腈-0.1% 磷酸水溶液,发现乙腈-0.1% 甲酸水溶液对色谱峰的分离最好,特征峰明显,故选取乙腈-0.1% 甲酸水溶液梯度洗脱(0 ~ 10 min, 10% ~ 20% A; 10 ~ 30 min, 20% ~ 26% A; 30 ~ 40 min, 26% ~ 42% A; 40 ~ 55 min, 42% ~ 70% A; 55 ~ 70 min, 70% ~ 90% A; 70 ~ 75 min, 90% ~ 95% A),指纹图谱见图 1。

2.3.3 检测波长的选择 黄芪和红芪中黄酮类物质在 254 nm 下紫外吸收较好,故本研究检测波长采用 254 nm。

2.4 参照物的选择 通过对不同产地及相同产地的红芪、黄芪药材 HPLC 色谱图的系统考察可以看

表 1 甘肃不同产地红芪和黄芪药材鉴定

Table 1 Gansu different habitat Hedysari Radix and Astragali Radix identification results

编号	采样地点	鉴定	编号	采样地点	鉴定
A1	岷县梅川镇马沟村	蒙古黄芪	H1	礼县永兴乡林边村 1	多序岩黄芪
A2	岷县梅川镇崖底下	蒙古黄芪	H2	礼县永兴乡林边村 2	多序岩黄芪
一年生 A3	岷县梅川镇地布尺村	蒙古黄芪	一年生 H3	岷县梅川镇地布尺村	多序岩黄芪
二年生 A3	定西金川合作社	蒙古黄芪	二年生 H4	岷县梅川镇地布尺村	多序岩黄芪
A4	渭源县莲峰镇绽坡村	蒙古黄芪	H4	渭源县莲峰镇绽坡村	多序岩黄芪
A5	陇西县柯寨乡崖坪村 1	膜荚黄芪	H5	陇西县柯寨乡崖坪村 1	多序岩黄芪
A6	陇西县柯寨乡崖坪村 2	膜荚黄芪	H6	陇西县柯寨乡崖坪村 2	多序岩黄芪
A7	陇西县双泉乡崖里村	膜荚黄芪	H7	陇西县双泉乡崖里村	多序岩黄芪
A8	陇西县双泉乡范家坪村	膜荚黄芪	H8	陇西县双泉乡范家坪	多序岩黄芪
A9	宕昌县何家堡乡白杨村	蒙古黄芪	H9	宕昌县何家堡乡白杨村	多序岩黄芪
A10	宕昌县南河乡路固村	蒙古黄芪	H10	宕昌县南河乡路固村	多序岩黄芪
A11	宕昌县哈达铺镇新寨村	蒙古黄芪	H11	宕昌县哈达铺镇新寨村	多序岩黄芪
A12	宕昌县理川镇拉沙村	蒙古黄芪	H12	宕昌县理川镇拉沙村	多序岩黄芪
A13	宕昌县庞家乡对坡村	蒙古黄芪	H13	宕昌县庞家乡对坡村	多序岩黄芪
A14	宕昌县将台乡扎麻拉村	蒙古黄芪	H14	宕昌县将台乡扎麻拉村	多序岩黄芪
A15	宕昌县临江乡毛羽山村	蒙古黄芪	H15	宕昌县临江乡毛羽山村	多序岩黄芪
A16	宕昌县贾河乡雪岭村	蒙古黄芪	H16	宕昌县贾河乡雪岭村	多序岩黄芪
A17	宕昌县韩院乡石家山村	蒙古黄芪	H17	宕昌县韩院乡石家山村	多序岩黄芪
A18	宕昌县车拉乡大寺麻村	蒙古黄芪	H18	宕昌县车拉乡大寺麻村	多序岩黄芪
A19	武都安化镇小湾村	膜荚黄芪	H19	武都安化镇小湾村	多序岩黄芪
A20	武都柏林乡弯儿哈村	膜荚黄芪	H20	武都鱼龙镇瓦房村村	多序岩黄芪
A21	武都外纳乡沟渠村	膜荚黄芪	H21	武都外纳乡沟渠村	多序岩黄芪
A22	武都安化镇李家庙村	蒙古黄芪	H22	武都安化镇李家庙村	多序岩黄芪
A23	武都甘泉镇张安村	蒙古黄芪	H23	武都甘泉镇张安村	多序岩黄芪
A24	武都鱼龙镇林里村	蒙古黄芪	H24	武都鱼龙镇林里村	多序岩黄芪
A25	武都马营乡马营村	蒙古黄芪	H25	武都马营乡马营村	多序岩黄芪
A26	武都磨坝乡东岳山村	蒙古黄芪	H26	武都磨坝乡东岳山村	多序岩黄芪
A27	武都龙凤乡草坪村	蒙古黄芪	H27	武都龙凤乡草坪村	多序岩黄芪
A28	武都磨坝乡东小板石村	蒙古黄芪	H28	武都区安化镇朱家坪村	多序岩黄芪

注: A1 ~ A28 为黄芪, H1 ~ H28 为红芪。

出, 黄芪和红芪共有峰为 9 个, 4 种主要黄酮类成分是毛蕊异黄酮苷 (14.902 min), 芒柄花苷 (27.447 min), 毛蕊异黄酮 (35.884 min), 芒柄花素 (45.062 min), 在所有药材中芒柄花苷峰面积均较大, 保留时间位于 4 种主要黄酮成分的中间位置, 且较稳定, 因此选取芒柄花苷为参照物。

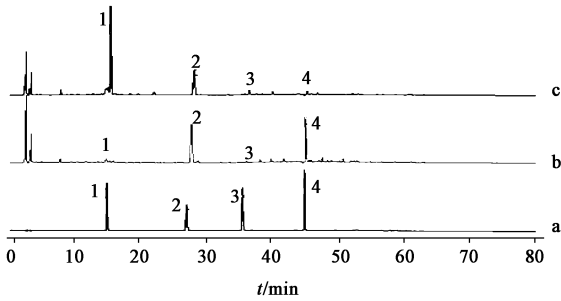
2.5 测定方法 分别精密吸取供试品溶液各 10 μ L, 注入高效液相色谱仪, 记录 70 min 色谱图, 供试品色谱中, 以参照物芒柄花苷对应的色谱峰 (S) 的相对保留时间和峰面积为 1, 计算共有指纹峰

的相对保留时间及相对峰面积。

2.6 方法学考察

2.6.1 精密密度试验 精密取同一供试品溶液, 按上述色谱条件, 连续进样 6 次, 测定药材色谱峰的相对保留时间和相对峰面积比值, 结果 RSD 均 < 5%, 符合指纹图谱的技术要求。

2.6.2 稳定性试验 取同一份供试品溶液, 分别在 0, 3, 6, 9, 12, 24 h 进样, 测定指纹图谱, 结果表明, 各色谱峰的相对保留时间稳定, 各主要色谱峰的相对峰面积 RSD 均 < 5%, 说明样品稳定。



1. 毛蕊异黄酮苷; 2. 芒柄花苷; 3. 毛蕊异黄酮; 4. 芒柄花素; a. 混合对照品溶液; b. 红芪; c. 黄芪(图 6 同)

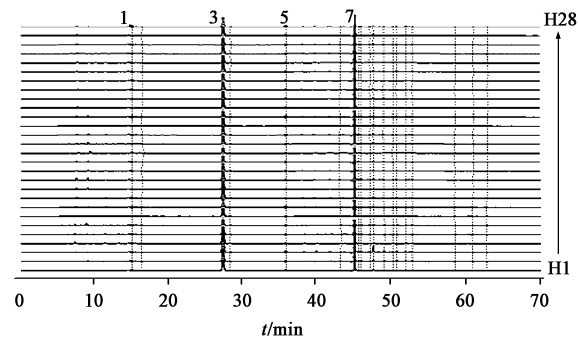
图 1 红芪和黄芪黄酮类成分 HPLC 指纹谱

Fig. 1 Flavonoids fingerprint of Hedysari Radix and Astragali Radix

2.6.3 重复性试验 取同一批样品 6 份,按照 2.2 项下方法制备供试品溶液,测定其指纹图谱,结果表明,各色谱峰的相对保留时间稳定,各主要色谱峰的相对峰面积 RSD 均 < 5%,说明方法重复性良好。

2.7 药材指纹图谱的建立 按 2.2 项下方法制备供试品溶液,测定一年生、二年生红芪和一年生、二年生黄芪药材在 70 min 内的指纹图谱。根据各供试品的检测结果,分别建立一年生、二年生红芪和一年生、二年生黄芪的高效液相指纹图谱。根据指纹图谱的要求,以芒柄花苷的色谱峰为参照峰,采用相对保留时间标定共有峰。数据处理采用“中药色谱指纹图谱相似度评价系统”2008 版。根据每个品种一年生、二年生供试品 HPLC 色谱给出的相关参数,比较供试品图谱,确定药材的共有峰。

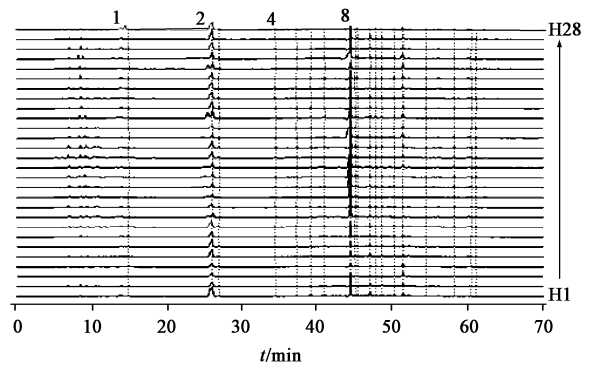
2.7.1 红芪指纹图谱及共有峰标定 一年生红芪指纹图谱见图 2,二年生红芪指纹图谱见图 3,均采用相对保留时间标定共有峰。一年生红芪共有峰为 19 个,二年生红芪共有峰为 19 个。非共有峰峰面积占总面积 < 10%。



1. 毛蕊异黄酮苷; 3. 芒柄花苷; 5. 毛蕊异黄酮; 7. 芒柄花素

图 2 甘肃一年生红芪药材黄酮类成分 HPLC 指纹谱

Fig. 2 Flavonoids HPLC fingerprint of one year old Hedysari Radix in Gansu province

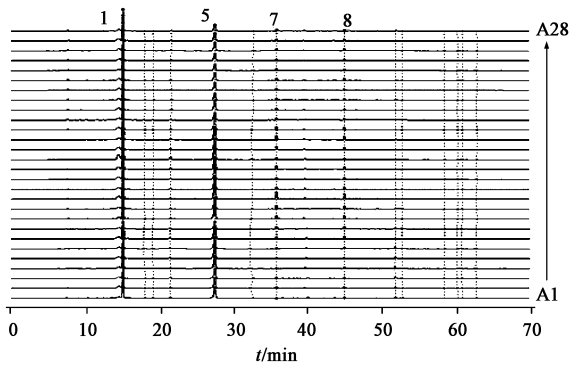


1. 毛蕊异黄酮苷; 2. 芒柄花苷; 4. 毛蕊异黄酮; 8. 芒柄花素

图 3 甘肃二年生红芪药材黄酮类成分的 HPLC 指纹谱

Fig. 3 Flavonoids HPLC fingerprint of two years old Hedysari Radix in Gansu province

2.7.2 黄芪指纹图谱及共有峰标定 一年生黄芪指纹图谱见图 4,二年生黄芪指纹图谱见图 5,均采用相对保留时间标定共有峰。一年生黄芪共有峰为 14 个,二年生黄芪共有峰为 14 个。非共有峰峰面积占总面积 < 10%。



1. 毛蕊异黄酮苷; 5. 芒柄花苷; 7. 毛蕊异黄酮; 8. 芒柄花素

图 4 甘肃一年生黄芪药材黄酮类成分 HPLC 指纹谱

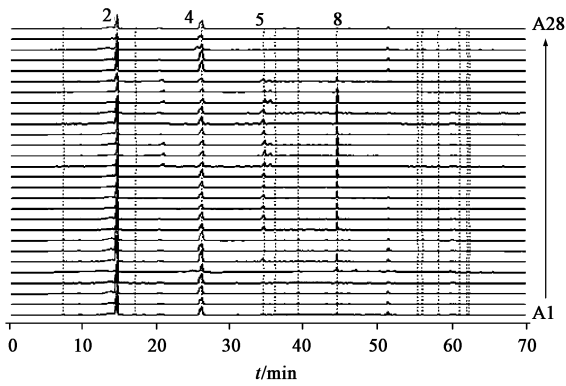
Fig. 4 Flavonoids HPLC fingerprint of one year old Astragali Radix in Gansu province

2.7.3 红芪和黄芪共同匹配指纹图谱及共有峰标定 一年生红芪和黄芪共同匹配的指纹图谱见图 6,二年生红芪和黄芪共同匹配后指纹图谱见图 7,均采用相对保留时间标定共有峰。一年生红芪和黄芪共有峰为 9 个,二年生红芪和黄芪共有峰为 8 个。

2.8 红芪和黄芪黄酮类成分 HPLC 指纹图谱相似度评价

2.8.1 单一品种相似度 采用“中药色谱指纹图谱相似度评价系统”2008 版软件,得出一年生红芪相似度,二年生红芪相似度,一年生黄芪相似度,二年生黄芪相似度。结果见表 2。

2.8.2 两品种间相似度 采用“中药色谱指纹图



2. 毛蕊异黄酮苷;4. 芒柄花苷;5. 毛蕊异黄酮;8. 芒柄花素

图 5 甘肃二年生黄芪药材黄酮类成分 HPLC 指纹谱

Fig. 5 Flavonoids HPLC fingerprint of two years old Astragali Radix in Gansu province

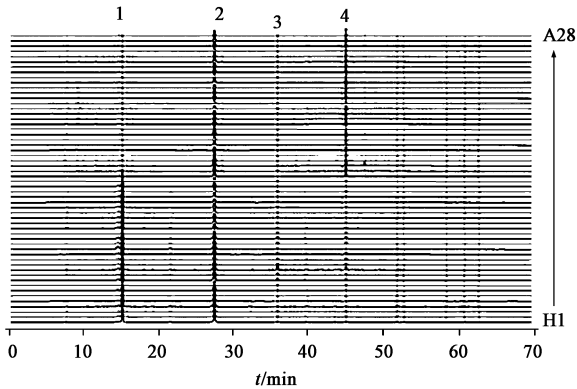
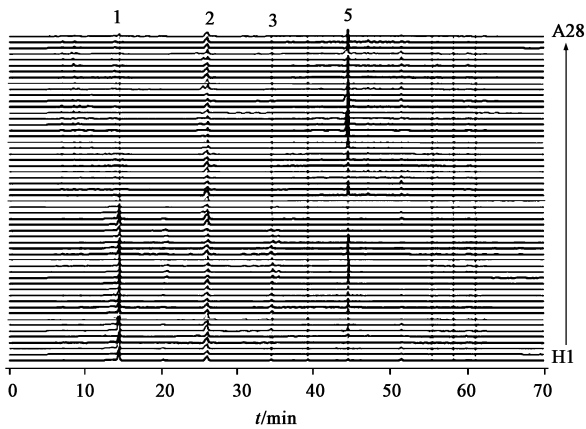


图 6 甘肃一年生红芪和黄芪药材黄酮类成分 HPLC 指纹谱

Fig. 6 Flavonoids HPLC fingerprint of one year old Hedysari Radix and Astragali Radix in Gansu province



1. 毛蕊异黄酮苷;2. 芒柄花苷;3. 毛蕊异黄酮;5. 芒柄花素

图 7 甘肃二年生红芪和黄芪药材黄酮类成分 HPLC 指纹谱

Fig. 7 Flavonoids HPLC fingerprint of two years old Hedysari Radix and Astragali Radix in Gansu province

谱相似度评价系统”2008 版软件,匹配出红芪和黄芪一年生药材对照图谱,得出一年生红芪与对照图谱相似度和一年生黄芪与对照图谱相似度;同样,得出二年生红芪与对照图谱相似度和二年生黄芪与对

表 2 红芪和黄芪药材指纹图谱相似度

Table 2 Similarity of Hedysari Radix and Astragali Radix

编号	一年生	二年生	编号	一年生	二年生
H1	0.979	0.859	A1	0.985	0.975
H2	0.988	0.961	A2	0.976	0.965
H3	0.969	0.775	A3	0.975	0.770
H4	0.965	0.800	A4	0.980	0.964
H5	0.980	0.724	A5	0.991	0.718
H6	0.947	0.724	A6	0.988	0.988
H7	0.980	0.921	A7	0.981	0.731
H8	0.967	0.772	A8	0.984	0.936
H9	0.973	0.937	A9	0.998	0.972
H10	0.987	0.939	A10	0.998	0.974
H11	0.923	0.917	A11	0.994	0.969
H12	0.983	0.918	A12	0.984	0.977
H13	0.940	0.919	A13	0.993	0.980
H14	0.950	0.924	A14	0.998	0.984
H15	0.971	0.961	A15	0.974	0.904
H16	0.971	0.972	A16	0.990	0.911
H17	0.983	0.908	A17	0.986	0.928
H18	0.989	0.938	A18	0.997	0.957
H19	0.975	0.874	A19	0.964	0.963
H20	0.982	0.890	A20	0.987	0.910
H21	0.996	0.896	A21	0.987	0.856
H22	0.994	0.895	A22	0.983	0.954
H23	0.967	0.932	A23	0.987	0.826
H24	0.996	0.814	A24	0.988	0.947
H25	0.989	0.969	A25	0.988	0.925
H26	0.991	0.954	A26	0.987	0.742
H27	0.992	0.964	A27	0.995	0.897
H28	0.988	0.816	A28	0.979	0.886

照图谱相似度,结果见表 3,4。

2.8.3 红芪和黄芪相似度计算 采用“中药色谱指纹图谱相似度评价系统”2008 版软件,匹配出一年生红芪对照图谱,二年生红芪对照图谱;同样,匹配出一年生黄芪对照图谱,二年生黄芪对照图谱,匹配得出一年生红芪和黄芪两药材的相似度为 53.4%,二年生红芪和黄芪两药材的相似度为 49.0%。

3 讨论

3.1 单一品种药材匹配

3.1.1 红芪药材共有峰及相似度 一年生红芪共有峰 19 个,二年生红芪共有峰也是 19 个,但是一年生共有峰与二年生共有峰并不完全相同,有 4 个色谱峰相同且为已知成分,分别为毛蕊异黄酮苷、芒柄花苷、毛蕊异黄酮、芒柄花素。一年生红芪的平均相

表 3 甘肃一年生红芪和黄芪与对照图谱相似度

Table 3 Similarity of one year old Hedysari Radix and Astragali Radix with reference fingerprint in Gansu province

编号	相似度	编号	相似度
H1	0.673	A1	0.937
H2	0.697	A2	0.927
H3	0.701	A3	0.933
H4	0.717	A4	0.938
H5	0.666	A5	0.937
H6	0.669	A6	0.937
H7	0.648	A7	0.935
H8	0.673	A8	0.903
H9	0.722	A9	0.943
H10	0.716	A10	0.937
H11	0.621	A11	0.935
H12	0.687	A12	0.949
H13	0.629	A13	0.932
H14	0.655	A14	0.928
H15	0.672	A15	0.949
H16	0.689	A16	0.939
H17	0.702	A17	0.892
H18	0.667	A18	0.907
H19	0.626	A19	0.899
H20	0.680	A20	0.900
H21	0.666	A21	0.910
H22	0.632	A22	0.896
H23	0.714	A23	0.909
H24	0.675	A24	0.908
H25	0.714	A25	0.914
H26	0.700	A26	0.901
H27	0.704	A27	0.949
H28	0.714	A28	0.939

表 4 甘肃二年生红芪和黄芪与对照图谱相似度

Table 4 Similarity of two years old Hedysari Radix and Astragali Radix with reference fingerprint in Gansu province

编号	相似度	编号	相似度
H1	0.765	A1	0.794
H2	0.760	A2	0.852
H3	0.623	A3	0.779
H4	0.742	A4	0.806
H5	0.792	A5	0.753
H6	0.824	A6	0.753
H7	0.599	A7	0.856
H8	0.702	A8	0.763
H9	0.851	A9	0.741
H10	0.824	A10	0.790
H11	0.835	A11	0.715
H12	0.820	A12	0.715
H13	0.843	A13	0.718
H14	0.858	A14	0.719
H15	0.814	A15	0.789
H16	0.840	A16	0.810
H17	0.831	A17	0.701
H18	0.823	A18	0.748
H19	0.847	A19	0.750
H20	0.780	A20	0.840
H21	0.879	A21	0.868
H22	0.811	A22	0.873
H23	0.711	A23	0.853
H24	0.764	A24	0.737
H25	0.723	A25	0.804
H26	0.589	A26	0.863
H27	0.717	A27	0.852
H28	0.691	A28	0.916

似度为 0.976, 二年生红芪的平均相似度为 0.888。说明红芪从 1 年生长至 2 年, 主要 4 种黄酮类成分没有变化, 但是共有成分种类发生了变化, 相似度降低。

3.1.2 黄芪药材共有峰及相似度 一年生黄芪共有峰为 14 个, 二年生黄芪共有峰也是 14 个, 但是一年生共有峰与二年生共有峰并不完全相同, 有 4 个峰相同且为已知成分, 分别为毛蕊异黄酮苷、芒柄花苷、毛蕊异黄酮、芒柄花素。一年生黄芪的平均相似度为 0.986, 二年生红芪的平均相似度为 0.911。说

明黄芪从 1 年生长至 2 年, 主要 4 种黄酮类成分没有变化, 但是共有成分种类发生了变化, 相似度降低。

3.2 2 个品种药材共同匹配

3.2.1 共有峰 将一年生红芪和黄芪黄酮类成分色谱峰共同匹配后, 其指纹图谱共有峰为 9 个; 将二年生红芪和黄芪黄酮类成分色谱峰共同匹配后, 指纹图谱的共有峰为 8 个; 其中, 已知共有峰均为毛蕊异黄酮苷、毛蕊异黄酮、芒柄花苷、芒柄花素。说明甘肃红芪和黄芪药材从 1 年到 2 年, 随着生长年限

的增加,二者共有黄酮类成分数目减少,但4个主要黄酮类成分不变,二者既有相同点又有不同点。

3.2.2 相似度 一年生红芪和黄芪与对照图谱平均相似度分别为0.680,0.924;二年生红芪和黄芪与对照图谱平均相似度分别为0.774,0.791。一年生红芪与黄芪相似度为0.534,二年生红芪与黄芪相似度为0.490。说明甘肃黄芪与对照图谱的相似度高于红芪;随着生长年限从1年增加至2年,红芪相似度增加,黄芪的相似度降低。

综上,本研究建立的甘肃红芪和黄芪黄酮类成分指纹图谱明显不同。共有的黄酮类成分有9个或8个(一年生,二年生),相似度较低。可见,二者以黄酮类成分为主的指纹图谱差异明显。

[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,2015:283-284.
[2] 张蕾,高文远,满淑丽. 黄芪中有效成分药理活性的研

究进展[J]. 中国中药杂志,2012,37(21):3203-3207.
[3] 全欣. 黄芪主要活性成分的药理作用[J]. 时珍国医国药,2010,22(5):1246-1249.
[4] 赵昱波,陈俊,许浚,等. 红芪的化学成分及抗肿瘤作用研究进展[J]. 中草药,2015,46(22):3434-3440.
[5] 余黎,曹宜,魏筱,等. 黄芪与红芪不同提取液免疫调节作用研究[J]. 安徽农业科学,2010,38(36):20623.
[6] 谢培山. 中药指纹图谱概念-属性-技术-应用[J]. 中国中药杂志,2001,26(10):635-655.
[7] 李金田,朱向东,戴恩来,等. 陇原药圃百草飘香——甘肃代表性道地药材的生态条件和药用价值分析[J]. 中国现代中药,2013,15(1):80-82.
[8] 田宝林,孙宝惠,耿韞. 柏子养心丸中非正品黄芪的检出[J]. 中国药品标准,2005,6(1):42-44.
[9] 李桂兰,赵慧辉,赵平,等. 基于HPLC指纹图谱的黄芪生长年限的质量控制研究[J]. 中华中医药杂志,2011,26(1):84-87.

[责任编辑 顾雪竹]