

吴茱萸指纹图谱及化学模式识别研究

曾金祥, 魏娟, 毕莹, 张寿文*, 朱继孝, 朱玉野, 张忠立, 罗光明
(江西中医药大学中药资源与民族药研究中心, 南昌 330004)

[摘要] **目的:** 采用 HPLC 梯度洗脱法研究 34 批吴茱萸药材样品的色谱图, 对不同产地、不同品种的吴茱萸中药材采用指纹图谱相似度评价及聚类分析和主成分分析等化学模式识别技术进行研究, 以为吴茱萸中药材品种鉴别与品质评控提供参考。**方法:** 色谱条件为 Ultimate XB-C₁₈ 色谱柱(4.6 mm × 150.0 mm, 3 μm), 流动相乙腈-1% 乙酸水溶液梯度洗脱, 流速 0.8 mL·min⁻¹, 检测波长 245 nm, 进样量 10 μL, 柱温 25 °C。**结果:** 34 批样品有 11 个共有峰, 共有峰保留时间的 RSD < 1%, 峰面积的 RSD 比较大。各批次药材品质较为一致, 化学成分组成及含量上均存在一定差异。聚类分析及主成分分析从化学成分上揭示了 2010 年版《中国药典》规定 3 种吴茱萸中药材种质的远近关系。**结论:** 以指纹图谱数据为基础, 将聚类分析与主成分分析结合起来不仅可以进行吴茱萸中药材的质量控制乃至品种鉴别, 还可以为下一步制定新的吴茱萸质量控制模式提供参考依据。

[关键词] 吴茱萸; 品种鉴定; 化学模式识别; 质量控制与评价

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2013)24-0143-05

[doi] 10.11653/syfyj2013240143

HPLC Fingerprint and Chemical Pattern Recognition of Fructus Evodiae

ZENG Jin-xiang, WEI Juan, BI Ying, ZHANG Shou-wen*, ZHU Ji-xiao,
ZHU Yu-ye, ZHANG Zhong-li, LUO Guang-ming

(Research Center of Chinese Medicine Resource and National Medicine, Jiangxi University
of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330004, China)

[Abstract] **Objective:** To establish a method of HPLC fingerprint and chemical pattern recognition of Fructus Evodiae. **Method:** The chromatographic separation was performed on a C₁₈ column (4.6 mm × 150 mm, 3 μm). The mobile phase was a mixture of acetonitrile-0.1% acetic acid aqueous solution in gradient elution. The flow rate was 0.8 mL·min⁻¹, the detection wavelength was 245 nm, the injection volume was 10 μL and the column temperature was 25 °C. Then, the data from HPLC fingerprint were analyzed by similarity evaluation, principle component analysis and system cluster analysis. **Result:** The HPLC fingerprint of 34 batches Fructus Evodiae from different habits and varieties were set up and 11 common peaks were obtained. The RSD of the relative retention time of the common peaks was below 1%. The RSD of the relative peaks area was relative big. The distance between the three species of Fructus evodiae could be clustered by clustering analysis and principle component analysis method for the first time. **Conclusion:** The clustering analysis and principle component analysis method could be used for the quality control and comprehensive evaluation of Fructus Evodiae.

[Key words] Fructus Evodiae; species identification; chemical pattern recognition; quality control and assessment

吴茱萸为芸香科植物吴茱萸、石虎或疏毛吴茱萸的干燥近成熟果实^[1], 具有散寒止痛、助阳止

泻的功效^[2], 在治疗和预防心血管疾病、抗菌消炎、抗过敏、抗肿瘤收缩血管等方面有显著疗

[收稿日期] 20130315(003)

[基金项目] 国家“十二五”科技支撑计划项目(2011BAI04B04)

[第一作者] 曾金祥, 博士, 副教授, 从事中药资源及中药生物传感研究, E-mail: zjinxiang@163.com

[通讯作者] * 张寿文, 教授, 硕士研究生导师, 从事中药资源开发与利用研究, E-mail: wtzsw@163.com

效^[3-5]。目前国内外对吴茱萸中药材的需求量很大,因而导致大量品质低劣产品流入市场。虽然已有一些工作对吴茱萸药材进行了指纹图谱研究及其化学成分的含量测定研究,但迄今为止仍然缺少有效可靠的质量控制与品质评价方法。另外,由于药典所载 3 种吴茱萸中药材的化学成分极为相近,很难对其进行快速准确鉴别,也很难对其内在品质进行客观评价。近年来,化学识别模式已广泛应用于中药材的质量控制与品质评价^[6-8]。目前已有一些关于吴茱萸指纹图谱方面的研究报道,但尚未见有应用化学模式识别方面的研究^[9]。本实验研究了不同产地和品系的 34 批吴茱萸药材的指纹图谱,并基于指纹图谱信息

采用系统聚类、主成分分析等化学模式识别方法进行的研究。

1 材料

1.1 药材来源 吴茱萸药材由江西中医学院药学院吴波老师等人分别采自江西、湖北、湖南、贵州等地,经药学院刘勇副教授比对《中国植物志》第 43 (2) 卷并结合显微特征,鉴定为中药材吴茱萸 *Evodia rutaecarpa* (Juss.) Benth.、石虎 *E. rutaecarpa* (Juss.) Benth. var. *officinalis* (Dode) Huang 和疏毛吴茱萸 *E. rutaecarpa* (Juss.) Benth. var. *bodinieri* (Dode) Huang,采集的吴茱萸果实放烘箱 50 ℃ 烘干,放入干燥器中保存备用。药材来源、采集时间与鉴定结果见表 1。

表 1 吴茱萸药材采集信息

| No. | 产地 | 原植物 | 采收时间 |
|-----|-------------|--|---------|
| 1 | 贵州省余庆县红军村 | <i>Evodia rutaecarpa</i> (Juss.) Benth. | 2012-09 |
| 2 | 贵州省余庆县葛麻坪 | <i>E. rutaecarpa</i> (Juss.) Benth. | 2012-09 |
| 3 | 贵州省余庆县苏羊村 | <i>E. rutaecarpa</i> (Juss.) Benth. | 2012-09 |
| 4 | 贵州省余庆县芝州村 | <i>E. rutaecarpa</i> (Juss.) Benth. | 2012-09 |
| 5 | 贵州省石阡县白沙镇 | <i>E. rutaecarpa</i> (Juss.) Benth. | 2012-09 |
| 6 | 贵州省镇远县药材市场 | <i>E. rutaecarpa</i> (Juss.) Benth. | 2012-09 |
| 7 | 贵州省余庆县平场村 | <i>E. rutaecarpa</i> (Juss.) Benth. | 2012-09 |
| 8 | 贵州省松桃县正大乡 | <i>E. rutaecarpa</i> (Juss.) Benth. | 2012-09 |
| 9 | 贵州省松桃县正光村 | <i>E. rutaecarpa</i> (Juss.) Benth. | 2012-09 |
| 10 | 贵州省余庆县药材市场 | <i>E. rutaecarpa</i> (Juss.) Benth. | 2012-09 |
| 11 | 贵州省印江县药材市场 | <i>E. rutaecarpa</i> (Juss.) Benth. | 2012-09 |
| 12 | 贵州省余庆县龙溪镇 | <i>E. rutaecarpa</i> (Juss.) Benth. var. <i>officinalis</i> (Dode) Huang | 2012-09 |
| 13 | 贵州省石阡县白沙镇 | <i>E. rutaecarpa</i> (Juss.) Benth. var. <i>officinalis</i> (Dode) Huang | 2012-09 |
| 14 | 贵州省石阡县白沙镇 | <i>E. rutaecarpa</i> (Juss.) Benth. var. <i>officinalis</i> (Dode) Huang | 2012-09 |
| 15 | 湖北省阳新县坳上村 | <i>E. rutaecarpa</i> (Juss.) Benth. var. <i>officinalis</i> (Dode) Huang | 2012-10 |
| 16 | 江西省樟树市吴城镇 | <i>E. rutaecarpa</i> (Juss.) Benth. var. <i>officinalis</i> (Dode) Huang | 2012-10 |
| 17 | 湖南省新晃县黄雷乡 | <i>E. rutaecarpa</i> (Juss.) Benth. var. <i>officinalis</i> (Dode) Huang | 2012-10 |
| 18 | 贵州省松桃县正大乡 | <i>E. rutaecarpa</i> (Juss.) Benth. var. <i>officinalis</i> (Dode) Huang | 2012-09 |
| 19 | 江西省樟树市昌傅镇 | <i>E. rutaecarpa</i> (Juss.) Benth. var. <i>officinalis</i> (Dode) Huang | 2012-10 |
| 20 | 江西省樟树市临江镇 | <i>E. rutaecarpa</i> (Juss.) Benth. var. <i>officinalis</i> (Dode) Huang | 2012-10 |
| 21 | 江西省新干县三湖镇 | <i>E. rutaecarpa</i> (Juss.) Benth. var. <i>officinalis</i> (Dode) Huang | 2012-10 |
| 22 | 江西省瑞昌市林业局林场 | <i>E. rutaecarpa</i> (Juss.) Benth. var. <i>officinalis</i> (Dode) Huang | 2012-10 |
| 23 | 江西省瑞昌市熊家村 | <i>E. rutaecarpa</i> (Juss.) Benth. var. <i>officinalis</i> (Dode) Huang | 2012-10 |
| 24 | 江西省樟树市药材市场 | <i>E. rutaecarpa</i> (Juss.) Benth. var. <i>officinalis</i> (Dode) Huang | 2012-10 |
| 25 | 贵州省余庆县红军村 | <i>E. rutaecarpa</i> (Juss.) Benth. Var. <i>bodinieri</i> (Dode) Huang | 2012-09 |
| 26 | 贵州省余庆县葛麻坪 | <i>E. rutaecarpa</i> (Juss.) Benth. Var. <i>bodinieri</i> (Dode) Huang | 2012-09 |
| 27 | 贵州省余庆县苏羊村 | <i>E. rutaecarpa</i> (Juss.) Benth. Var. <i>bodinieri</i> (Dode) Huang | 2012-09 |
| 28 | 贵州省余庆县芝州村 | <i>E. rutaecarpa</i> (Juss.) Benth. Var. <i>bodinieri</i> (Dode) Huang | 2012-09 |
| 29 | 贵州省松桃县正光村 | <i>E. rutaecarpa</i> (Juss.) Benth. Var. <i>bodinieri</i> (Dode) Huang | 2012-09 |
| 30 | 贵州省松桃县新桥村 | <i>E. rutaecarpa</i> (Juss.) Benth. Var. <i>bodinieri</i> (Dode) Huang | 2012-09 |
| 31 | 湖南省新晃县黄雷乡 | <i>E. rutaecarpa</i> (Juss.) Benth. Var. <i>bodinieri</i> (Dode) Huang | 2012-10 |
| 32 | 贵州省玉屏县药材市场 | <i>E. rutaecarpa</i> (Juss.) Benth. Var. <i>bodinieri</i> (Dode) Huang | 2012-09 |
| 33 | 贵州省思南县药材市场 | <i>E. rutaecarpa</i> (Juss.) Benth. Var. <i>bodinieri</i> (Dode) Huang | 2012-09 |
| 34 | 贵州省铜仁市药材市场 | <i>E. rutaecarpa</i> (Juss.) Benth. Var. <i>bodinieri</i> (Dode) Huang | 2012-09 |

1.2 仪器 Waters 2695 separations module 高效液相色谱仪(Waters 2996 photodiode array detector 检测器、Waters empower 化学工作站,美国 Waters 公司),BP211D 型 1/万电子天平(Sartorius 公司),KQ5200 型超声波清洗器(昆山超声仪器厂),高速中药粉碎机(瑞安市环球药械厂)。

1.3 试剂 乙腈为市售色谱纯,水为娃哈哈纯净水,其余试剂为市售分析纯。对照品吴茱萸碱(批号 110802-200606)购自中国药品生物制品检定所,吴茱萸新碱(批号 w-011-110819)、吴茱萸次碱(批号 Q-068-110627)、槲皮素(批号 H-009-110526)、绿原酸(批号 L-007-111126)、异鼠李素-3-*O*-半乳糖苷(批号 110921)购自成都瑞芬思生物科技有限公司。

2 方法与结果

2.1 供试品的制备 将吴茱萸药材粉碎,过 60 目筛。精密称取粉末 0.5 g,置 50 mL 锥形瓶中,加 50 mL 70% 的甲醇和 1 mL 1 mol·L⁻¹ 盐酸,浸渍过夜,称重,超声处理 40 min 冷却,补重,过滤,取续滤液,定容,摇匀,经 0.22 μm 微孔滤膜滤过即得。

2.2 对照品溶液的制备 精密称取各对照品适量,分别加甲醇制成 0.1 g·L⁻¹ 的吴茱萸次碱;0.15 g·L⁻¹ 的吴茱萸碱、吴茱萸新碱、槲皮素、绿原酸、异鼠李素-3-*O*-半乳糖苷的对照品溶液。

2.3 色谱条件 Ultimate XB-C₁₈ 色谱柱(4.6 mm × 150.0 mm, 3 μm)(Welch Materials. Inc 公司);流动相 A 乙腈-B 1% 乙酸水溶液,进行二元梯度洗脱;流速 0.8 mL·min⁻¹,检测波长 245 nm,进样量 10 μL,柱温 25 °C,所有成分在 90 min 内全部出峰。流动相梯度(0 ~ 10 min,2% ~ 12% 乙腈;10 ~ 20 min,12% ~ 19% 乙腈;20 ~ 35 min,19% ~ 22% 乙腈;35 ~ 50 min,22% ~ 52% 乙腈;50 ~ 80 min,52% ~ 100% 乙腈;80 ~ 84 min,100% 乙腈;84 ~ 86 min,100% ~ 2% 乙腈;86 ~ 90 min,2% 乙腈)。

2.4 方法学考察

2.4.1 精密度试验 取同一批供试品溶液,按照 2.3 的色谱条件,连续进样 6 次,检测指纹图谱,计算共有峰的相对保留时间和相对峰面积的 RSD,结果表明各色谱峰相对保留时间的 RSD < 0.3%,相对峰面积的 RSD < 2.0%,符合指纹图谱的要求。

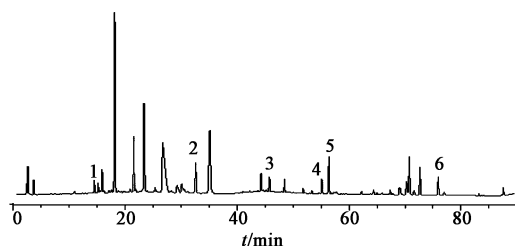
2.4.2 稳定性试验 取同一批供试品溶液,按照 2.3 的色谱条件,分别在 0,2,4,8,12,24 h 进样,检测指纹图谱,计算共有峰的相对保留时间和相对峰面积的 RSD,结果表明各色谱峰的相对保留时间的 RSD < 0.7%,相对峰面积的 RSD < 3.0%,表明供试

品溶液在 24 h 内稳定。

2.4.3 重复性试验 取同一药材,按 2.1 方法制备 5 份,供试品溶液,按照 2.3 的色谱条件,分别检测其指纹图谱,计算共有峰的相对保留时间和相对峰面积的 RSD,结果表明各色谱峰的相对保留时间的 RSD < 0.2%,相对峰面积的 RSD < 3.5%,表明分析方法重复性良好。

3 指纹图谱的建立

取吴茱萸样品按照 2.1 制成的供试品溶液,按 2.3 色谱条件进样分析,得到各样品的 HPLC 指纹图谱。参照 6 个对照品的色谱行为及其 DAD 检测紫外光谱图,在样品色谱图上对其峰进行指认(图 1),确定了 6 个成分,结果见图 1。



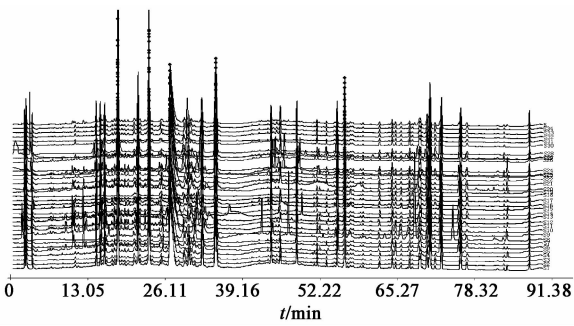
1. 绿原酸; 2. 异鼠李素-3-*O*-半乳糖苷;
3. 槲皮素; 4. 吴茱萸碱; 5. 吴茱萸次碱; 6. 吴茱萸新碱

图 1 典型吴茱萸中药材样品色谱

4 结果与分析

4.1 吴茱萸中药材指纹图谱相似度计算 利用国家药典委员会“中药色谱指纹图谱相似度评价系统(2004A)”设置 S1 为参照指纹图谱,采用多点校正后进行自动匹配,得到 34 批吴茱萸中药材的共有指纹图谱 R,结果见图 2。34 批样品有 11 个共有峰,保留时间的 RSD 均 < 1%,而峰面积的 RSD 比较大,各样品图谱相对于对照图谱的相似度分别是 0.977, 0.983, 0.887, 0.987, 0.983, 0.971, 0.971, 0.982, 0.814, 0.962, 0.967, 0.985, 0.965, 0.963, 0.874, 0.943, 0.964, 0.966, 0.911, 0.957, 0.955, 0.934, 0.904, 0.962, 0.953, 0.843, 0.914, 0.963, 0.857, 0.863, 0.967, 0.934, 0.974, 0.862, 这表明吴茱萸药材化学成分组成较为相似,因而品质较为一致,这为 2010 年版《中国药典》规定吴茱萸为吴茱萸、疏毛吴茱萸及石虎提供了实验依据。但由于产地、气候等原因其内在化学成分信息仍存在较大差异,如要更为客观地反映吴茱萸中药材的内在品质需要进一步进行分析。

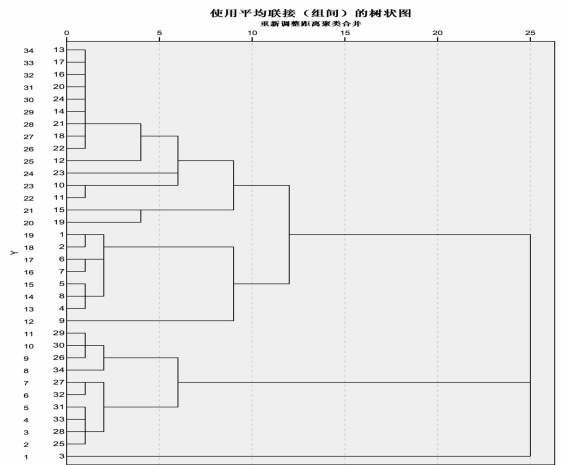
4.2 聚类分析 选择色谱峰面积最大的峰作为参考峰,计算出 34 个样品的共有峰相对峰面积数据。采用 SPSS 19.0 数据统计软件,将 34 个样品的共有



S1 ~ S34. 1 ~ 34 号样品; R. 共有指纹图谱
图 2 34 批吴茱萸中药材指纹图谱

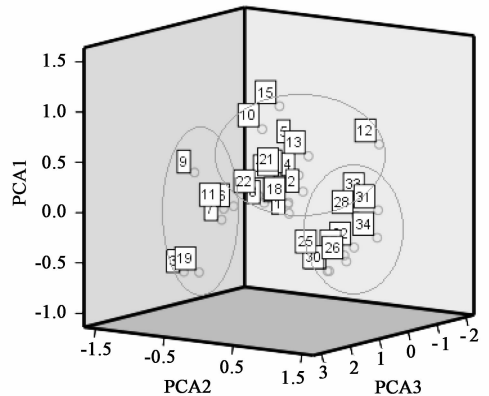
峰相对峰面积数据, 选用组间对比 (between group comparisons) 进行聚类, 用余弦法 (cosine) 计算样品相似性程度, 聚类结果见图 3。从树状聚类图中看到, 当类间距离介于 10 ~ 15 时, 34 个样品可以聚为 4 类, 其中 13, 17, 16, 20, 24, 14, 21, 18, 22, 12, 23, 10, 11, 15, 19 为第一类, 1, 2, 6, 7, 5, 9, 8, 4 聚为第二类, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34 为第三类, 3 单独为一类。其中第一类除 10, 11 号外均是石虎药材, 第二类样品全部都是吴茱萸药材, 第三类都是疏毛吴茱萸药材。当类间距离介于 15 ~ 25 时, 吴茱萸药材可以聚为三类, 其中吴茱萸与石虎可以进一步聚为一类, 这表明这两类吴茱萸药材在种质上更为接近, 而疏毛吴茱萸与前两者在种质上差异相对较大。聚类分析中 3 号样品自成一类, 结合色谱图观察分析发现, 3 号样品第 9 号共有峰峰面积是其他色谱峰的 2 ~ 5 倍, 因此导致其分类上的差异。造成这种聚类差异的原因可能是少数吴茱萸药材受极端生长环境等因素影响引起其化学成分与其他品种或者同类品种差异过大所致。

4.3 主成分分析 主成分分析 (PCA) 是一种应用化学计量学理论进行无监督方式的化学模式识别分析的方法, 通过信息处理找出合适的方法实现样本分类, 用多元分析的方法来建立样本与样本之间的相似关系或亲疏关系^[10], 已经广泛应用于中药材的品质综合评价与分类^[11-13]。本实验将 34 批样品 11 个共有峰绝对峰面积导入 SPSS 软件, 进行主成分分析。对吴茱萸共有峰面积进行标准化处理, 计算相关系数矩阵、特征值和方差贡献率, 并取第 1, 2, 3 主成分作图, 得投影图如下 (图 4)。第 1, 第 2, 第 3 主成分的累计方差贡献率大于 84.66%, 所以选择前 3 个主成分就足以评价吴茱萸的品质了。根据投影图可见, 34 批样品分成三类, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34 (疏毛吴茱萸) 归为一类, 3, 6, 7, 9,



1 ~ 34. 1 ~ 34 号样品
图 3 34 批吴茱萸中药材聚类分析

11, 19 归为一类, 1, 2, 4, 5, 8, 10, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 20, 21, 22, 23, 24 可以归为一类。疏毛吴茱萸主成分分析结果与聚类分析结果相同, 均能自成一类。吴茱萸与石虎的主成分分析结果与聚类分析结果类似, 但与聚类分析结果有一定出入。



1 ~ 34. 1 ~ 34 号样品
图 4 34 批吴茱萸中药材主成分投影

5 结论与讨论

5.1 提取溶剂及提取方法的选择 应用甲醇、甲醇 (加 1 mL 1 mol·L⁻¹ 盐酸)、70% 甲醇、70% 甲醇 (加 1 mL 1 mol·L⁻¹ 盐酸)、甲醇-浓氨水 (17:1) 等提取溶剂及回流提取、超声提取和索氏提取方法对实验条件进行优化, 从分离度、峰形、峰的数目和峰面积等各方面综合比较其色谱图, 发现应用 70% 甲醇加 1 mL 1 mol·L⁻¹ 盐酸进行超声提取得到的样品的色谱峰数及分离状况能最大限度地反映其特征。

5.2 色谱柱的选择 比较了 Agilent Eclipse XDB-C₁₈ (4.6 mm × 250.0 mm, 5 μm), Ultimate XB-C₁₈ (4.6 mm × 150.0 mm, 3 μm), Venusil MP-C₁₈ (4.6

mm × 250.0 mm, 5 μm) 和大连依利特公司产的 Hypersil ODS₂ (4.6 mm × 250.0 mm, 5 μm) 4 根色谱柱在选定相同的色谱条件下进行测定。结果表明 Ultimate XB-C₁₈ 色谱柱分离效果最好, 可能是填料粒径小, 相对表面积较大, 可以改善样品的分离状况。

5.3 检测波长的选择 使用 DAD 检测器对样品进行 190 ~ 500 nm 全波长扫描, 并对各波长下的色谱图进行分析比较。结果表明, 在 245 nm 下, 各峰分离良好, 特征峰明显且峰形较好, 从图谱中可以尽可能地获取色谱组分信息以反映体系组成的全貌, 因此选定 245 nm 作为检测波长。

比较相似度评价、聚类分析和主成分分析方法发现其结果不完全相同。分析原因可能是中药指纹图谱相似度计算的主要方法是夹角余弦法和相关系数法。在计算样品相似情况时, 夹角余弦和相关系数只在峰比例同态性上有较高计算值, 虽然能灵敏地反映峰比例波动, 但不能检测峰面积的线性波动^[14], 而聚类分析和主成分分析正是以样品峰面积为基础进行分析。另外, 聚类分析和主成分分析的结果不尽相同, 其原因可能是主成分分析方法在分析相似度较高的样品时, 所提取的主要因素虽然能在一定程度上体现样品的分类, 但主成分分析方法所忽略的次要因素在进行聚类分析时仍然会对样品分类有贡献。

聚类分析与主成分分析可以体现药材之间存在的差异及相似性, 可更客观地评价中药内在质量的真实性和一致性^[15]。虽然药典所载 3 种吴茱萸中药材化学成分极为相似, 但本实验采用聚类分析及主成分分析技术首次从化学成分上揭示了不同品种吴茱萸中药材之间种质的远近关系, 并客观地反映了吴茱萸药材内在质量的真实性与一致性。同时本实验还进一步发现, 不同产地相同品种的吴茱萸样品仍基本能聚在一起。这说明吴茱萸药材具有较好的产地适应性。因此, 以指纹图谱数据为基础, 将聚类分析与主成分分析结合起来不仅可以进行吴茱萸中药材的质量控制乃至品种鉴别, 还可以为下一步制定新的吴茱萸质量控制模式提供参考依据。

[参考文献]

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部 [S].

北京: 化学工业出版社, 2010: 160.

- [2] 张起辉, 高慧媛, 吴立军, 等. 吴茱萸的化学成分[J]. 沈阳药科大学学报, 2005, 22(1): 12.
- [3] 朱瑄. 吴茱萸现代药理研究[J]. 光明中医, 2011, 26(6): 1282.
- [4] Iwata H, Tezuka Y, Kadota S, et al. Mechanism-based inactivation of human liver microsomal CYP3A by rutaecarpine and limonin from evodia fruit extract[J]. Drug Metab Pharmacokinet, 2005, 20(1): 34.
- [5] WANG X K, WANG Y G, et al. Comprehensive study of *Evodia rutaecarpa*-induced contraction on blood vascular *in vivo* and *in vitro* [J]. Chin J Nat Med, 2011, 9(1): 65.
- [6] 王燕, 鲍家科, 金杨, 等. 羽叶鬼灯檠的 HPLC 指纹图谱及模式识别[J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(14): 85.
- [7] 孙自增, 毕肯·阿不都克力木, 张彦丽, 等. 不同产地雪菊化学成分含量测定及模式识别研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(24): 174.
- [8] 王燕, 鲍家科, 金杨, 等. 西南鬼灯檠的 HPLC 指纹图谱及模式识别研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(23): 54.
- [9] 魏娟, 曾金祥, 张寿文, 等. 吴茱萸质量控制与品质评价方法研究进展[J]. 中国现代中药, 2013, 15(1): 25.
- [10] 许禄. 化学计量学[M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- [11] 赵旭升, 李西辉. 主成分分析用于中药黄连中微量元素含量的研究[J]. 微量元素与健康研究, 2007, 24(3): 25.
- [12] 陈军辉, 谢明勇, 王远兴. 主成分分析法用于西洋参样品分类研究[J]. 天然产物研究与开发, 2006, 18(2): 193.
- [13] 杨明星, 石学敏. 试论主成分分析在中药研究中的应用[J]. 辽宁中医杂志, 2008, 35(8): 1219.
- [14] 詹雪艳, 林兆洲, 段天璇, 等. 色谱指纹图谱相似度方法的适应性研究[J]. 中国中医药信息杂志, 2012, 19(5): 61.
- [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.

[责任编辑 邹晓翠]