

# 甘草的色泽与甘草苷、甘草酸含量的相关性研究

侯伟龙, 窦德强\*

(辽宁中医药大学药学院, 辽宁 大连 116600)

**[摘要]** **目的:**通过色差仪对甘草的颜色性状测定,对颜色特性与甘草质量评价的相关性进行探讨。**方法:**通过色差仪对甘草根皮和断面颜色进行测定,并应用 HPLC 测定甘草中指标性成分——甘草苷、甘草酸含量。**结果:**色差仪测定甘草颜色各色度值的 RSD 均 < 2%,结果表明色度值数据稳定性良好,方法可以使甘草性状评价指标中颜色性状指标得到量化,克服了不同人对颜色识别的主观个体差异和个体对于颜色细微差异所引起识别的不敏感性,并且数据经统计相关性分析,发现色度值与野生甘草的指标性成分含量呈显著性相关。而色度值与栽培甘草中指标性成分含量无明显性相关性。**结论:**采用色差仪测定中药材及其饮片色泽,具有一定的可行性,为规范中药材质量评价体系提供了新的方法。

**[关键词]** 色差仪; 色泽; 中药质量; 甘草

**[中图分类号]** R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2013)15-0130-08

**[doi]** 10.11653/syfy2013150130

## Research on the Correlation between Color Traits of Licorice and Its Content of Glycyrrhizic Acid and Liquiritin

HOU Wei-long, DOU De-qiang\*

(Liaoning University of Traditional Chinese Medicine (TCM), Dalian 116600, China)

**[Abstract]** **Objective:** To explore the correlation between color traits of Licorice and its quality evaluation by colorimeter to determine the color traits of Licorice. **Method:** The colors of Licorice cortex and transection were determined by colorimeter. In addition, the content of the marker components of licorice, glycyrrhizic acid and liquiritin were determined by HPLC. **Result:** The RSD values of all colorimetric values of licorice were less than 2%, indicating a good stability of colorimetric values, and also, the method can quantify the color traits. It avoids the individual subjective discrepancy to color recognition and the insensitivity to slight difference in color. In addition, the correlation analysis showed a significant positive correlation between colorimetric values and the marker components of wild licorice, providing a basis for the traditional sensory color evaluation for the quality of Chinese drugs. However, this rule was not applicable for planting liquorices. So the traditional sensory color evaluation to the planting materials requires further studying. **Conclusion:** Applying colorimeter to determine the color traits of traditional Chinese medicine is feasible, and provides a new method and reference for the traditional evaluation methods for Chinese drugs.

**[Key words]** colorimeter; color; quality of TCM; licorice

**[收稿日期]** 20121109(012)

**[第一作者]** 侯伟龙, 硕士在读, 从事中药化学和中药质量评价研究, Tel: 15698859318, E-mail: houweilong0916@163.com

**[通讯作者]** \* 窦德强, 博士, 教授, 从事中药化学和新药研发研究, Tel: 0411-87406497, E-mail: doudeqiang2003@yahoo.com.cn

中药材感官评价主要通过性状鉴别,就是通过眼观、手摸、鼻闻、口尝、水试、火试等十分简便的鉴别方法,来鉴定药材的外观性状,进而对中药材的质量进行评价<sup>[1]</sup>。颜色性状为感官评价中眼观的主要指标之一,如白术以断面色黄白为佳,川贝母以色白者为佳,沉香以色黑者为佳,甘草以色红棕,断面黄白为佳<sup>[1]</sup>等。然而个体人对颜色识别的主观个

体差异和色泽细微差别的不敏感性造成了感官评价的不精确性和模糊性。本实验以甘草为模型,运用色差仪,使色泽指标得到量化。由于甘草中皂苷类和黄酮类的清热解毒、免疫调节、抗炎等作用<sup>[2-4]</sup>,应用 HPLC 测定甘草中指标性成分——甘草苷、甘草酸含量,研究色泽与指标性成分之间的变化规律,以探究颜色测定的可行性和颜色特性与中药质量评价的相关性,为规范和完善中药材质量评价体系提供新的方法和参考,同时揭示传统的中药材感官评价指标的科学性。

甘草为豆科植物甘草、胀果甘草或光果甘草的甘草根及根茎<sup>[5]</sup>。甘草以外皮细紧、色红棕、质坚实、体重、断面黄白、粉性足、味甜者为佳<sup>[1]</sup>。

色差仪又称色差计、色彩色差仪。色差仪目前有 2 种类型:滤光片式和光谱分散式。它的测量原理是利用仪器内部的标准光源照射样本。样品选择性吸收、反射或散射光线,光电探测器检测反射光并与标准光源做出比较并经计算得到色度值,而且有很高的分辨率<sup>[6]</sup>。

在指定几何条件下的光谱资料是颜色的指纹,光谱资料可转换成色度值放在一个三维色度空间里,每个颜色在色度空间里都有一个独一无二的“地址”。样品经过色差仪测量后,可直接计算出样品颜色三刺激值 XYZ<sup>[7]</sup>。也可根据测量样品的需要将这些值转换成其他均匀色空间的颜色参数,如  $L^* a^* b^*$  色空间、 $L^* C^* h^*$  色空间、亨特 Lab 色空间等。CIE  $L^* a^* b^*$  1976 (CIE 国际照明委员会的简称)是基于孟塞尔 (Munsell) 原理,是目前通用的测定物品颜色的色空间,广泛适用于各个领域<sup>[8]</sup>。

$L^*$ :为颜色的明度。明度可以简单理解为颜色的亮度,不同的颜色具有不同的明度,决定于照明的光源的强度和物体表面的反射系数。 $L^* = 0$  指示为黑色, $L^* = 100$  指示为白色, $\Delta L^* = L^* (\text{样品}) - L^* (\text{标样})$ 。

$a^*$ :为红色到绿色之间的位置, $a^*$  负值指示为绿色,正值时指示为红色, $\Delta a^* = a^* (\text{样品}) - a^* (\text{标样})$ 。

$b^*$ :为黄色到蓝色之间的位置, $b^*$  负值指示为蓝色,正值时指示为黄色, $\Delta b^* = b^* (\text{样品}) - b^* (\text{标样})$ 。

$E^*$ :为颜色的总色差。 $dE^* = (dL^* 2 + da^* 2 + db^* 2)^{1/2}$

## 1 材料

宁夏产野生甘草和宁夏产 3 年生栽培甘草,由宁夏药品检验所主任药师王英华老师于 2011 年 10 月末采摘提供,并经王英华老师鉴定为豆科植物甘草 *Glycyrrhiza uralensis* Fisch. 的干燥根及根茎。甘草苷 (ID: 9UJD-1ATS)、甘草酸铵 (ID: AK6D-KMWT) 购于中国食品药品检定所,甲醇为 HPLC 纯 (Oceanpak alexative Chemical. Ltd),乙腈为 HPLC 纯 (Oceanpak alexative Chemical. Ltd),三级水,磷酸为分析纯 (沈阳市华东试剂厂)。

CM3600d 台式分光测色计,Agilent 1260 型液相色谱仪,DAD 检测器,统计软件 SPSS 19.0, KQ-250DE 超声清洗器 (昆山市超声仪器有限公司),PCJ-10 型超纯水机 (Pure Technology CO. Ltd)

## 2 方法与结果

### 2.1 颜色测定方法

**2.1.1 样品** 取已清洗表面残留泥土的宁夏栽培甘草 (3 年生) 和宁夏野生甘草,并分别在每个样品的两端和中间部分做横断面,使其光滑平整。

**2.1.2 颜色测定条件** 照明光源:脉冲氙灯  $\times 4$ ; 反射:  $d/8$  (漫射照明,  $8^\circ$  方向接收) SCI (包含镜面反射光)/SCE (不包含镜面反射光) 同时测量 (ISO7724/1、DIN5033 Teil7, JIS Z8722 条件 C, CIE No. 15, ASTM E1164); 测量/照明口径: SAV:  $\Phi 4$  mm/ $\Phi 7$  mm;  $\Delta E^*_{ad}$  0.15 以内 (SAV/SCI) BCRA 系列 II tile 12 色的平均值 (对比标准主体测量值)。

**2.1.3 标样的测定** 为尽可能减少不同机器产生的误差,所以选定一张白纸为标准样,其色度值分别为  $L^* = 88.98$ ,  $a^* = 2.82$ ,  $b^* = -13.91$ 。用样品的色度值分别和标准样色度值作差,所得差值作为样品的色度值。

**2.1.4 色差仪测定稳定性考察** 取宁夏野生样品 NY1,分别随机选取 NY1 断面和根皮 10 个颜色测定位点,直接测定 NY1 断面颜色和根皮颜色  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  值,结果见表 1, 2。

如表 1 所示,尽管同一个甘草样品直径不均,表面平整程度不同,通过增加测定次数,能减少误差,使甘草根皮和断面的颜色色度值 RSD 均  $< 2\%$ 。实验结果稳定性良好,可以使色度值作为中药颜色性状的量化指标。

**2.1.5 颜色测定结果** 由于同一株甘草样品可能存在根皮颜色从上至下不一致的现象,为保证样品色度值测定的平均性,准确性,测定甘草根皮颜色时,按照甘草长度,从上至下,三等分为上、中、下 3 个部位,

表 1 宁夏野生样品 NY1 断面颜色 10 次测定 L\*, a\*, b\* 值

No.	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E^*$
第 1 次	-18.21	2.85	45.18	48.8
第 2 次	-18.22	2.84	45.15	48.77
第 3 次	-18.21	2.89	45.2	48.82
第 4 次	-18.26	2.94	45.1	48.75
第 5 次	-18.19	2.82	45.18	48.79
第 6 次	-18.21	2.89	45.15	48.77
第 7 次	-18.23	2.96	45.11	48.74
第 8 次	-18.21	2.94	45.3	48.91
第 9 次	-18.31	2.89	45.23	48.88
第 10 次	-18.17	2.92	45.12	48.73
RSD/%	0.21	1.61	0.13	0.12

表 2 宁夏野生样品 NY1 根皮颜色 10 次测定 L\*, a\*, b\* 值

No.	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E^*$
第 1 次	-47.3	4.72	30.20	56.32
第 2 次	-47.33	4.76	30.17	56.33
第 3 次	-47.28	4.82	30.23	56.32
第 4 次	-47.39	4.70	30.14	56.36
第 5 次	-47.33	4.72	30.09	56.28
第 6 次	-47.38	4.69	30.17	56.37
第 7 次	-47.33	4.68	30.33	56.41
第 8 次	-47.29	4.64	30.02	56.21
第 9 次	-47.2	4.84	30.17	56.23
第 10 次	-47.42	4.72	30.40	56.53
RSD/%	0.13	1.33	0.21	0.11

每个部位重复测 3 次,共 9 次,取其平均值。断面选取样品两端断面和中间部位断面 3 个部位,每个部位测定 3 次,共 9 次,取其平均值,结果见表 3,4。

表 3 宁夏野生甘草(NY)、宁夏 3 年生栽培甘草(NZ)断面 L\*, a\*, b\* 值

No.	样品名称	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E^*$
1	NY1	-18.21	2.89	45.15	48.77
2	NY2	-12.84	0.01	45.84	47.6
3	NY3	-19.14	3.61	47.94	51.75
4	NY4	-12.5	0.6	45.3	47
5	NY5	-11.38	0.15	45.43	46.83
6	NY6	-17.94	1.77	48.53	51.77
7	NY7	-13.07	-0.84	44.96	46.83
8	NY8	-10.28	-1.24	43.87	45.08
9	NY9	-21.61	2.69	49.09	53.7
10	NY10	-10.43	-0.05	43.8	45.02

续表 3

No.	样品名称	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E^*$
11	NZ1	-12.71	0.18	43.71	45.52
12	NZ2	-14.98	1.21	42.96	45.51
13	NZ3	-15.38	2.25	45.7	48.27
14	NZ4	-13.39	1.04	42.63	44.7
15	NZ5	-11.97	0.63	41.33	43.03
16	NZ6	-17.97	1.58	43.24	46.85
17	NZ7	-18.22	2.27	40.67	44.62
18	NZ8	-15.75	2.25	47.47	50.07
19	NZ9	-16.39	1.93	42.25	45.36
20	NZ10	-17.53	1.32	45.47	48.75

表 4 宁夏野生甘草(NY)、宁夏 3 年生栽培甘草(NZ)根皮 L\*, a\*, b\* 值

No.	样品名称	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E^*$
1	NY1	-47.33	4.72	30.17	56.33
2	NY2	-52.9	6.69	30.41	61.38
3	NY3	-49.09	6.02	29.79	57.74
4	NY4	-46.83	6.6	36.09	59.49
5	NY5	-43.85	7.58	35.05	56.65
6	NY6	-50.66	6.72	32.25	60.43
7	NY7	-47.82	5.72	31.91	57.77
8	NY8	-51.5	5.78	31.67	60.73
9	NY9	-46.26	6.73	34.97	58.38
10	NY10	-45.98	8.07	35.39	58.58
11	NZ1	-45.39	7.68	32.50	56.35
12	NZ2	-50.01	7.54	29.30	58.45
13	NZ3	-48.02	6.94	31.42	57.80
14	NZ4	-49.42	6.99	29.14	57.80
15	NZ5	-48.65	6.63	28.35	56.70
16	NZ6	-47.95	7.88	30.95	57.61
17	NZ7	-52	8.36	27.32	59.33
18	NZ8	-48.04	6.17	29.55	56.74
19	NZ9	-49.7	6.96	29.24	58.08
20	NZ10	-48.79	6.43	29.72	57.49

## 2.2 HPLC 测定甘草苷,甘草酸含量<sup>[9]</sup>

2.2.1 色谱条件<sup>[9]</sup> phenomenex HyperClone ODS-C<sub>18</sub> 色谱柱(4.6 mm × 250 mm, 5 μm),柱温 25 °C,进行梯度洗脱,流动相 A 为 0.1% 磷酸水溶液,流动相 B 为乙腈,梯度程序、流速及检测波长变化见表 5。进样量 15 μL。

表5 梯度程序、流速及检测波长

t/min	B/%	流速/mL·min <sup>-1</sup>	λ/nm
0~10	15~20	0.5	276
10~17	20~24.8	0.8	276
17~20	24.8~26.9	0.8	360
20~24.5	26.9~30	0.8	360
24.5~65	30~80	0.8	248
65~70	80~15	0.8	248

**2.2.2 标准曲线** 精密称取对照品甘草苷 5.02 mg,甘草酸铵 5.15 mg,分别用 67% 甲醇定容于 25 mL 量瓶中,作为对照品储备液。分别量取甘草苷储备液 0.050, 0.200, 0.400, 0.600, 0.800, 1.000, 1.200 mL;甘草酸铵储备液 0.100, 0.400, 0.800, 1.200, 1.600, 2.000, 2.400 mL 于 7 个 5 mL 量瓶中,用甲醇定容到刻度,作为标准系列。进样 30 μL,以峰面积对进样量(μg)作回归方程。 $Y_{\text{甘草苷}} = 2156.1X + 42.515 (r = 0.9992)$ ,  $Y_{\text{甘草酸}} = 964.49X + 22.562 (r = 0.9991)$ 。

**2.2.3 供试品制备及测定** 精密测定甘草粉末(过 60 目筛,60 °C 干燥 12 h)0.1 g,于 25 mL 量瓶中,加入近 25 mL 67% 甲醇,超声 45 min(功率 250 W,频率 40 kHz),放冷到室温,加提取液至刻度,摇匀后过 0.45 μm 微孔滤膜。

**2.2.4 精密度试验** 取 NZ1 样品,进样 6 次,甘草苷和甘草酸峰面积 RSD 分别为 0.62%, 0.83%。

**2.2.5 重复性试验** 取 6 份 NZ1 样品,按照 2.2.3 方法处理样品,得到的甘草苷和甘草酸色谱峰的含量 RSD 分别为 1.67%, 1.23%。

**2.2.6 稳定性试验** 取 NZ1 样品,按照 2.2.3 处理样品,室温放置 0, 2, 4, 8, 16, 24 h 进样,测得甘草苷和甘草酸峰面积 RSD 分别为 1.34%, 2.01%, 说明样品在 24 h 内稳定。

**2.2.7 加样回收率试验** 分别精密称取 NZ1 5 份样品,分别精密加入甘草苷对照品溶液 1 mL(0.202 g·L<sup>-1</sup>)和甘草酸铵对照品溶液 2 mL(折合为甘草酸的浓度为 0.2018 g·L<sup>-1</sup>),按 2.2.3 操作方法,测定甘草苷和甘草酸的峰面积,并计算加样回收率,结果见表 6,7。

**2.2.8 样品测定** 甘草样品按 2.2.3 方法制备,按 2.2.1 色谱条件测定,结果见图 1,表 8。

**2.3 颜色与指标性成分相关性分析** 传统的感官评价认为,甘草以外皮细紧、色红棕、质坚实、体重、断面黄白、粉性足、味甜者为佳<sup>[1]</sup>。由于野生甘草整体根

表6 甘草苷加样回收率试验

No.	取样量/g	样品中含量/mg	测得量/mg	回收率/%	平均值/%	RSD/%
1	0.0201	0.2774	0.4750	97.81	98.17	1.26
2	0.0204	0.2815	0.4807	98.59		
3	0.0198	0.2732	0.4756	100.19		
4	0.0201	0.2774	0.4762	98.41		
5	0.0199	0.2746	0.4696	96.5		
6	0.0199	0.2746	0.4716	97.5		

注:加入量均为 0.2020 mg。

表7 甘草酸加样回收率试验

No.	取样量/g	样品中含量/mg	测得量/mg	回收率/%	平均值/%	RSD/%
1	0.0201	0.4603	0.8566	98.2	97.27	2.22
2	0.0204	0.4672	0.8740	100.8		
3	0.0198	0.4534	0.8449	97		
4	0.0201	0.4603	0.8534	97.4		
5	0.0199	0.4557	0.8375	94.6		
6	0.0198	0.4534	0.8393	95.6		

注:加入量均为 0.4036 mg。

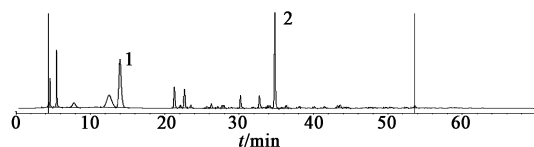


图1 甘草样品 HPLC

皮颜色色调偏黄棕,栽培甘草根皮颜色色调偏红,并且野生甘草的断面明显比栽培品颜色偏黄。野生和栽培甘草差异较大,所以选择分别对野生和栽培甘草根皮颜色和断面颜色进行感官评价。再次,根据实验室对的甘草的相关成分分析结果,大小粗细不同的甘草,内在质量可能出现不同,所以选择几组大小相似、颜色差别较明显的甘草样品分别进行比较。以根皮红棕色程度越高,分数越高;断面的黄色程度越高,分数越高。颜色色度值和评分结果见表 9。

通过结果可以看出野生和栽培甘草都是根皮颜色越红棕,ΔE\* 值越大,而 ΔL\* 值越小,而与 Δa\* 值和 Δb\* 值大小无明显相关。断面颜色越黄,ΔE\* 值越大,而 ΔL\* 值越小,而 Δa\* 值和 Δb\* 无明显相关。可见甘草的根皮红棕程度和断面的黄白程度可以用色度值加以衡量。根据颜色理论,表皮颜色越红棕,Δa\* 值应越大,Δb\* 值越小。断面越黄,Δb\* 值应越大,Δa\* 值越小。而根据颜色评分结

表 8 宁夏栽培和野生甘草甘草苷和甘草酸含量

样品名称	甘草苷	甘草酸	甘草苷含量	甘草酸含量
	平均峰面积	平均峰面积	/%	/%
NZ1	1 834.95	1 353.25	1.38	2.29
NZ2	1 013.05	1 436.15	0.75	2.44
NZ3	1 556.6	1 220.65	1.17	2.07
NZ4	3 021.1	2 430.85	2.30	4.16
NZ5	1 356.15	1 592.25	1.02	2.72
NZ6	1 166.8	1 613	0.87	2.74
NZ7	1 522.6	1 427.85	1.14	2.43
NZ8	761.45	1 411.15	0.55	2.39
NZ9	1 256.35	1 214.35	0.94	2.06
NZ10	842.4	1 242.65	0.62	2.11
NY1	1 369.8	1 728.6	1.02	2.95
NY2	4 210	3 658.6	3.22	6.28
NY3	1 944.7	2 139.55	1.47	3.65
NY4	1 842.55	2 416.15	1.39	4.14
NY5	1 065.15	1 803.05	0.79	3.07
NY6	3 126.15	2 263.7	2.38	3.87
NY7	806.85	1 630.9	0.59	2.77
NY8	2 447.35	2 564.3	1.86	4.39
NY9	2 810.05	1 978.65	2.14	3.38
NY10	611.8	1 266.6	0.44	2.15

表 9 颜色色度值和评分结果

样品	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E^*$	分数	
栽培根皮	NZ1	-45.39	7.68	32.5	56.35	1
	NZ4	-49.42	6.99	29.14	57.8	2
	NZ6	-47.95	7.88	30.95	57.61	2
	NZ9	-49.7	6.96	29.24	58.08	3
野生根皮	NY5	-43.85	7.58	35.05	56.65	1
	NY7	-47.82	5.72	31.91	57.77	2
	NY8	-51.5	5.78	31.67	60.73	3
	NY9	-46.26	6.73	34.97	58.38	2
栽培断面	NZ1	-12.71	0.18	43.71	45.52	1
	NZ4	-13.39	1.04	42.63	44.7	1
	NZ6	-17.97	1.58	43.24	46.85	3
	NZ9	-16.39	1.93	42.25	45.36	2
野生断面	NY5	-11.38	0.15	45.43	46.83	1
	NY7	-13.07	-0.84	44.96	46.83	2
	NY8	-10.28	-1.24	43.87	45.08	1
	NY9	-21.61	2.69	49.09	53.7	3

果,影响并显著。猜想其相应的豆科甘草的表皮和

断面分别成红黄色调和黄白色调,每种色调的颜色差别不大,而且不同颜色的  $\Delta L^*$  有差别,所以数据分析用总色差  $\Delta E^*$  和明度差  $\Delta L^*$  代替颜色性状进行进行颜色描述。即根皮颜色红棕程度越明显,总色差  $\Delta E^*$  越大而明度差  $\Delta L^*$  越小。断面颜色越黄,总色差  $\Delta E^*$  越大而明度差  $\Delta L^*$  越小。对颜色的色度值和甘草中指标性成分甘草酸和甘草苷的含量利用 SPSS 19.0 软件进行双变量相关性统计分析,宁夏野生甘草和宁夏栽培甘草双变量相关性统计数据分别见表 10,11。

从以上 2 个双变量统计表可已看出,不论野生甘草还是栽培甘草甘草酸和甘草苷含量成显著性正相关,并且  $p < 0.05$ ,具有统计学意义。说明甘草中的甘草酸的含量越高,甘草苷的含量也相应的越高,可能暗示着两者各自合成过程中某种中间体可能为同一种物质。

根据表 10 中数据,可以看出野生甘草的根皮色差  $\Delta E^*$  值和与甘草中指标性成分甘草酸和甘草苷相关系数分别为  $r = 0.751, P = 0.012$  和  $r = 0.746, P = 0.013$ ,均具有统计学意义且相关系数都较大。根皮  $\Delta L^*$  与野生甘草中甘草酸和甘草苷相关系数分别为  $r = -0.768, P = 0.009$  和  $r = -0.747, P = 0.013$ ,成显著性负相关,具有统计学意义。由于在根皮颜色为红黄色调,根皮色差  $\Delta E^*$  越大和明度  $\Delta L^*$  越小代表了根皮颜色红棕程度越高,统计数据野生甘草中甘草酸和甘草苷含量与用色度值表征的红棕色程度成显著性正相关。与传统经验对甘草质量感官评价正好一致。而断面  $\Delta E^*$  值与甘草酸和甘草苷的相关系数分别为  $r = 0.038, P = 0.97$  和  $r = 0.412, P = 0.236$  均无统计学意义。断面  $\Delta L^*$  值与甘草酸和甘草苷的相关系数分别为  $r = 0.074, P = 0.839$  和  $r = -0.287, P = 0.422$ 。可以看出甘草苷和断面  $\Delta E^*$  相关系数成一定的正相关和  $\Delta L^*$  成一定程度负相关。由于甘草苷属于黄酮类,含量越高断面可能越黄, $\Delta E^*$  越大, $\Delta L^*$  越小。推测可能是样本数较少,使统计误差增大,进一步实验可以增大样本数,减少误差,来进一步验证。但从整体趋势看出野生甘草断面越黄,甘草苷含量越高,也与传统经验对甘草质量的感官评价“色黄白,质量优”一致。由此可见,传统颜色感官评价对野生甘草中甘草中甘草酸和甘草苷含量预测具有指导意义。由于现在没有文献能够确证甘草酸和甘草苷能完全表征甘草的内在质量,但根据对于甘草质量的传统颜色感官评价和颜色性状与甘草酸和甘草苷含量的显著相关

表 10 宁夏野生甘草数据双变量相关性

		甘草酸	甘草苷	根皮 $\Delta E^*$	断面 $\Delta E^*$	根皮 $\Delta L^*$	根皮 $\Delta a^*$	根皮 $\Delta b^*$	断面 $\Delta L^*$	断面 $\Delta a^*$	断面 $\Delta b^*$
甘草酸	Pearson 相关性	1									
	显著性(双侧)										
	N	10									
甘草苷	Pearson 相关性	0.875	1								
	显著性(双侧)	0.001									
	N	10	10								
根皮 $\Delta E^*$	Pearson 相关性	0.751	0.746	1							
	显著性(双侧)	0.012	0.013								
	N	10	10	10							
断面 $\Delta E^*$	Pearson 相关性	0.038	0.412	-0.105	1						
	显著性(双侧)	0.917	0.236	0.772							
	N	10	10	10	10						
根皮 $\Delta L^*$	Pearson 相关性	-0.768	-0.747	-0.782	-0.037	1					
	显著性(双侧)	0.009	0.013	0.007	0.919						
	N	10	10	10	10	10					
根皮 $\Delta a^*$	Pearson 相关性	-0.106	-0.058	0.165	-0.154	0.343	1				
	显著性(双侧)	0.771	0.873	0.648	0.672	0.331					
	N	10	10	10	10	10	10				
根皮 $\Delta b^*$	Pearson 相关性	-0.358	-0.325	-0.073	-0.174	0.676	0.697	1			
	显著性(双侧)	0.309	0.359	0.841	0.630	0.032	0.025				
	N	10	10	10	10	10	10	10			
断面 $\Delta L^*$	Pearson 相关性	0.074	-0.287	0.254	-0.955	-0.003	0.354	0.276	1		
	显著性(双侧)	0.839	0.422	0.478	0.000	0.993	0.316	0.440			
	N	10	10	10	10	10	10	10	10		
断面 $\Delta a^*$	Pearson 相关性	-0.138	0.129	-0.390	0.833	0.130	-0.264	-0.250	-0.900	1	
	显著性(双侧)	0.703	0.722	0.265	0.003	0.720	0.460	0.485	0.000		
	N	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
断面 $\Delta b^*$	Pearson 相关性	0.131	0.489	0.022	0.972	-0.077	0.001	-0.096	-0.861	0.727	1
	显著性(双侧)	0.718	0.151	0.952	0.000	0.833	0.997	0.793	0.001	0.017	
	N	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10

性,可以肯定,甘草酸和甘草苷含量在很大程度上能体现甘草的内在质量。

根据表 11 中数据可以看出,根皮色差  $\Delta E^*$  与栽培甘草中甘草酸、甘草苷含量的相关系数分别为  $r = 0.011, P = 0.977$  和  $r = 0.051, P = 0.889$ 。 $\Delta L^*$  与甘草酸和甘草苷含量相关系数  $r = -0.13, P = 0.720$  和  $r = 0.01, P = 0.979$  均无统计学意义,且无明显的相关趋势。而断面  $\Delta E^*$  与甘草酸和甘草苷的相关系数分别为  $r = -0.389, P = 0.267$ ,  $r = -0.484, P = 0.155$ 。 $\Delta L^*$  与甘草酸和甘草苷含

量的相关系数分别为  $r = 0.359, P = 0.308$  和  $r = 0.464, P = 0.177$  均无统计学意义。虽然无统计学意义,但可以看出一定的趋势。断面  $\Delta L^*$  与甘草酸和甘草苷含量相关系数看成一定程度正相关趋势,断面  $\Delta E^*$  值与甘草中甘草酸和甘草苷含量成一定程度负相关性,说明断面越白,甘草酸和甘草苷含量越高。可见传统指标中颜色性状对栽培甘草质量评述适用性有待进一步验证。

### 3 讨论

甘草的质量评价方法有产地评价,性状评价,化

表 11 宁夏 3 年生栽培甘草数据双变量相关性

		甘草酸	甘草苷	根皮 $\Delta E^*$	断面 $\Delta E^*$	根皮 $\Delta L^*$	根皮 $\Delta a^*$	根皮 $\Delta b^*$	断面 $\Delta L^*$	断面 $\Delta a^*$	断面 $\Delta b^*$
甘草酸	Pearson 相关性	1									
	显著性(双侧)										
	N	10									
甘草苷	Pearson 相关性	0.781	1								
	显著性(双侧)	0.008									
	N	10	10								
根皮 $\Delta E^*$	Pearson 相关性	0.011	0.051	1							
	显著性(双侧)	0.977	0.889								
	N	10	10	10							
断面 $\Delta E^*$	Pearson 相关性	-0.389	-0.486	-0.203	1						
	显著性(双侧)	0.267	0.155	0.575							
	N	10	10	10	10						
根皮 $\Delta L^*$	Pearson 相关性	-0.130	0.010	-0.874	0.295	1					
	显著性(双侧)	0.720	0.979	0.001	0.407						
	N	10	10	10	10	10					
根皮 $\Delta a^*$	Pearson 相关性	0.035	0.207	0.541	-0.451	-0.248	1				
	显著性(双侧)	0.923	0.566	0.106	0.191	0.490					
	N	10	10	10	10	10	10				
根皮 $\Delta b^*$	Pearson 相关性	-0.223	0.038	-0.546	0.387	0.879	0.001	1			
	显著性(双侧)	0.536	0.918	0.103	0.269	0.001	0.998				
	N	10	10	10	10	10	10	10			
断面 $\Delta L^*$	Pearson 相关性	0.359	0.464	-0.598	-0.445	0.454	-0.274	0.188	1		
	显著性(双侧)	0.308	0.177	0.068	0.198	0.187	0.443	0.602			
	N	10	10	10	10	10	10	10	10		
断面 $\Delta a^*$	Pearson 相关性	-0.299	-0.333	0.546	0.496	-0.503	-0.031	-0.293	-0.716	1	
	显著性(双侧)	0.401	0.346	0.103	0.145	0.138	0.933	0.411	0.020		
	N	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
断面 $\Delta b^*$	Pearson 相关性	-0.292	-0.362	-0.453	0.938	0.502	-0.611	0.504	-0.108	0.271	1
	显著性(双侧)	0.414	0.303	0.188	0.000	0.140	0.061	0.138	0.766	0.449	
	N	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10

学成分含量测定等<sup>[10]</sup>,但甘草等中药材质量评价体系主要是以理化试验和指标性成分测定为主<sup>[11]</sup>,但有越来越多的数据表明这种评价体系是不全面的,不能完全从根本上体现出含有复杂成分中药材的质量,进而基于感官评价的传统的中药质量评价方法越来越受大家的关注和重视。然而感官评价很大程度受个人主观程度影响较大,而且不同的个体人对感官指标的敏感程度也不同,对同一个中药样品的感官评价也往往相差巨大。

野生甘草的根皮和断面色度值与甘草中甘草苷

和甘草酸含量成显著性的相关,结果与传统感官评价对甘草的质量评价基本相符。栽培甘草根皮甘草中甘草苷和甘草酸含量成无明显相关趋势,而断面颜色越白与栽培甘草中甘草苷和甘草酸含量成一定正相关趋势,表明栽培甘草质量与传统感官颜色评价相左,可能是由于生长条件差异或变种所引起,导致传统感官评价对于某些中药的栽培品种并不适用,这也可能市场上仍认感官评价为主要鉴别方法,临床上应用质量差别巨大的原因。

# 非水滴定法测定丹参素钠原料药的含量

岳喜典<sup>1</sup>, 王丽<sup>2</sup>, 曲桂武<sup>3</sup>, 解飞霞<sup>3</sup>, 戴胜军<sup>4\*</sup>

(1. 中国海洋大学食品科学与工程学院, 山东 青岛 266003;

2. 烟台大学化学化工学院, 山东 烟台 264005;

3. 吉林长白绿叶人参产业有限公司, 山东 烟台 264003; 4. 烟台大学药学院, 山东 烟台 264005)

**[摘要]** 目的: 建立一种用非水滴定法来测定丹参素钠原料药的含量测定方法。方法: 将丹参素钠用冰醋酸-醋酐(1:1.5)溶解后, 以结晶紫为指示液, 用高氯酸滴定液(0.1 mol·L<sup>-1</sup>)滴定, 用电位法来判定滴定终点, 并用指示剂在电位突跃时的颜色作为滴定终点颜色; 结果: 非水滴定法用来测定丹参素钠原料含量, 与传统高效液相法相比较, 二者结果相吻合。结论: 该方法操作简便、精密度高, 可作为丹参素钠原料药含量测定的方法。

**[关键词]** 丹参素钠; 非水滴定; 含量测定

**[中图分类号]** R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2013)15-0137-03

**[doi]** 10.11653/syjf2013150137

## Determination of Sodium Danshensu by Nonaqueous Titration Method

YUE Xi-dian<sup>1</sup>, WANG Li<sup>2</sup>, QU Gui-wu<sup>3</sup>, XIE Fei-xia<sup>3</sup>, DAI Sheng-jun<sup>4\*</sup>

(1. College of Food Science and Technology, Ocean University of China, Qingdao 266003, China;

2. Chemistry & Chemical College, Yantai University, Yantai 264005, China;

3. Jilin Changbai-Luye Ginseng Industry Co., Ltd., Yantai 264003, China;

4. School of Pharmaceutical Science, Yantai University, Yantai 264005, China)

**[Abstract]** **Objective:** To establish a non-aqueous titration method to determine the content of sodium

**[收稿日期]** 20130225(007)

**[第一作者]** 岳喜典, 博士研究生, 从事食品质量与安全研究, Tel: 0535-3800102, E-mail: yuexidian@163.com

**[通讯作者]** \* 戴胜军, 教授, 从事天然药物化学研究, Tel: 0535-3800105, E-mail: Sjdai@lyue.cn

### [参考文献]

[1] 康廷国. 中药鉴定学[M]. 北京: 中国中医药出版社, 2011:31.

[2] 何丹, 刘凤琴, 李焕德. 甘草解毒作用研究进展[J]. 中南药学, 2009, 7(12):927.

[3] 刘丽萍, 任翠爱, 赵宏艳. 甘草酸的免疫调节作用研究进展[J]. 中国实验方剂学杂志, 2010, 16(6):272.

[4] 李晓红, 齐云, 蔡润兰, 等. 甘草总皂苷抗炎作用机制研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2010, 16(5):110.

[5] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[S]. 北京: 中国医药科技出版社, 2010:80.

[6] 吴芳. 基于色彩管理的色彩测量及其应用研究[D]. 武汉: 武汉大学, 2005.

[7] Commission Internationale de l'Éclairage. Publication

CIE NO. 15.2, Colorimetry [M]. 2nd ed. Vienna: Central Bureau of the CIE, 1986.

[8] 张慧慧, 陈楚明, 刘粤疆, 等. 基于色彩色差计的中药加工炮制颜色测量的可行性考察[C]. 北京: 中华中医药学会中药炮制分会 2008 年学术研讨会论文集, 2008(10):293.

[9] 段天璇. HPLC 法同时测定甘草指纹图谱暨甘草苷、甘草酸含量[J]. 中成药, 2006, 28(2):161.

[10] 周旭莉. 不同产地乌拉尔甘草的质量评价与分析[D]. 石河子: 石河子大学, 2007.

[11] 张学儒, 王伽伯, 肖小河, 等. 从大黄药材商品规格市场现状论中药材感官评价量化研究的必要性[J]. 中草药, 2010, 41(8):1225.

[责任编辑 顾雪竹]