

# 基于色差原理分析龙胆有效成分含量与颜色的相关性

宿莹, 李翟, 侯晓琳, 翁丽丽\*  
(长春中医药大学, 长春 130117)

**[摘要]** **目的:**通过测定龙胆色差值及有效成分龙胆苦苷的含量,将代表颜色的外观指标值与代表质量的内在含量指标值相关联,探讨有效成分含量与颜色之间的相关性,为常用中药龙胆的质量评价提供参考依据。**方法:**利用色差仪对龙胆粉末进行测定,以 2015 年版《中国药典》中龙胆含量测定项下方法,采用 HPLC 进行测定,通过 SPSS 21.0 软件进行统计分析。**结果:**龙胆中龙胆苦苷含量与  $L^*$  (代表颜色深浅),  $E^*ab$  (色差值) 存在极显著正相关关系 ( $P < 0.01$ ), 表明在一定程度上,  $L^*$ ,  $E^*ab$  值越大, 龙胆苦苷含量越高; 而龙胆苦苷含量与  $a^*$  (代表颜色红绿色度),  $b^*$  (代表颜色黄蓝色度) 存在极显著负相关关系 ( $P < 0.01$ ), 表明在一定程度上,  $a^*$ ,  $b^*$  值越小, 龙胆苦苷含量越高。**结论:**龙胆外观颜色与有效成分龙胆苦苷含量有关, 且颜色偏浅黄色的龙胆有效成分含量较高, 质量相对较好。通过色差仪对龙胆色差值进行测定, 快速预测龙胆中有效成分的含量, 可为该药材质量评价体系的建立提供参考依据。

**[关键词]** 龙胆; 颜色; 相关性; 龙胆苦苷; 色差仪

**[中图分类号]** R284.1; R289; R22; R2-031 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2019)13-0151-06

**[doi]** 10.13422/j.cnki.syfjx.20191314

**[网络出版地址]** <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20190319.1111.004.html>

**[网络出版时间]** 2019-03-20 10:56

## Correlation Between Effective Components Content and Color Values of Gentianae Radix et Rhizoma Based on Color Difference Principle

SU Ying, LI Di, HOU Xiao-lin, WENG Li-li\*

(Changchun University of Chinese Medicine, Changchun 130117, China)

**[Abstract]** **Objective:** To measure the color values of Gentianae Radix et Rhizoma and the contents of gentiopicroside, the appearance index value of the representative color was correlated with the intrinsic index value representing the quality, in order to explore the correlation between the contents of active ingredients and the color values, and provide basis for the quality evaluation of Gentianae Radix et Rhizoma. **Method:** The color difference values of Gentianae Radix et Rhizoma powder was measured by colorimeter. The content determination method of gentiopicroside in the 2015 edition of *China Pharmacopoeia* was adopted. The content of gentiopicroside was determined by HPLC, and the correlation and regression analysis was carried out by SPSS 21.0 software. **Result:** There was a significantly positive correlation between the contents of gentiopicroside and  $L^*$  (representing colorshade) and  $E^*ab$  (representing total color difference) ( $P < 0.01$ ), while the contents of gentiopicroside and  $a^*$  (representing color red-green direction) and  $b^*$  (representing color yellow-blue direction) had a significantly negative correlation ( $P < 0.01$ ). **Conclusion:** The color value of Gentianae Radix et Rhizoma has a certain correlation with the content of gentiopicroside, and yellowish Gentianae Radix et Rhizoma contain more active ingredients, with a better quality. The contents of gentiopicroside active ingredients in Gentianae Radix et

**[收稿日期]** 20181101(003)

**[基金项目]** 国家中医药标准化项目(ZYBZH-Y-JL-25)

**[第一作者]** 宿莹,在读硕士,从事中药品质评价与资源开发研究,E-mail:444732302@qq.com

**[通信作者]** \*翁丽丽,教授,从事中药品质评价与资源开发研究,E-mail:735110462@qq.com

Rhizoma can be quickly predicted by determining the color difference values, which can provide a new idea for quality evaluation of this herb.

[Key words] Gentianae Radix et Rhizoma; color; correlation; gentiopicroside; color difference meter

龙胆为龙胆科植物龙胆、条叶龙胆、三花龙胆或滇龙胆的干燥根及根茎<sup>[1]</sup>。具有清热燥湿,泻肝胆火的作用<sup>[2]</sup>。主要分布于黑龙江、吉林、辽宁、内蒙古,浙江、湖南、江西、福建、江苏、广东、新疆等省也有分布<sup>[3]</sup>。现代研究表明,龙胆药材中含有裂环烯醚萜苷、生物碱、黄酮、香豆素及内酯等化合物<sup>[4]</sup>。2015 年版《中国药典》仅将龙胆苦苷作为该药材的质量控制指标,说明龙胆苦苷为其发挥药效的主要活性成分,本文选择其作为龙胆药材质量评价的主要指标,对龙胆主要活性成分的进行质量评价和鉴定分析,对日后临床应用有着重要意义。

“辨状论质”是中药品种传统经验鉴别之精髓,而药材外观颜色是质量评价的首要指标<sup>[5]</sup>。外观颜色的差异常常反映着药材质量的不同,与药材内在的物质成分含量高低也密不可分<sup>[6-8]</sup>。然而,人对颜色的辨别是一个非常复杂的过程,受到视觉、光学、生理和心理等诸多因素影响,不同人对同一种颜色可能给出不同的感官评价,即使同一个人也在不同时间、不同环境下也可能对同一种颜色以不同的感官评价。因此,建立一种高效、量化的颜色评价方法,实现中药的颜色数据化评价显得极为重要<sup>[9-10]</sup>。近年来,色度分析方法逐渐被引入中药质量评价领域,利用 CIE 色度空间系统  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  ( $L^*$  为亮度,  $a^*$  为红绿色度,  $b^*$  为黄蓝色度) 对颜色进行客观表达<sup>[11]</sup>。通过预实验考察结果表明,当色差仪开口大于样品时,测定结果为含背景的颜色;当开口小于样品时,为样品局部颜色;当多个样品堆放测定取平均值时,也不能准确反应样品的颜色信息,故色差仪不适用于中药材、中药饮片等形态非均匀性样品的颜色测定。选择色差仪随机器配备的粉末测试盒,将样品粉碎成粉末混匀后,可视颜色均匀,即使多次装量,测定值差异不大,故采用色差仪测定样品粉末颜色,应考察色彩仪的系统适应性。本实验旨在通过色差仪实现龙胆药材颜色的客观、量化,并结合内在成分含量的对比,建立一套客观、高效的龙胆质量评价体系,为该药材质量评价体系的建立提供参考依据,并且更有效地传承中药传统经验鉴别。

## 1 材料

NH300 型电脑色差仪(深圳三恩驰科技有限公司); Prominence-ILC-2030 型岛津高效液相色谱仪

(岛津企业管理中国有限公司); HH-2 型恒温水浴锅, KDM 型调温电热套, FA1004B 型 1/10 万电子天平(上海越平); JA2603B 型 1/1 万电子天平(上海精科天美); KQ3200E 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司); DHG-9053A 型电热鼓风干燥箱, Water Purifier 实验室专用超纯水机。

甲醇为色谱纯和分析纯、水为超纯水。龙胆苦苷对照品(规格 20 mg, 纯度 97.6%, 批号 110770-201716, 中国食品药品检定研究院)。龙胆药材由吉林省北药药材加工有限公司收集, 吉林省抚松县(编号 S1 ~ S28), 辽宁省清源满族自治县(编号 S29 ~ S56), 黑龙江大兴安岭(编号 S57 ~ S89), 黑龙江小兴安岭(编号 S90 ~ S100), 经长春中医药大学翁丽丽教授鉴定均为龙胆科植物龙胆 *Gentiana scabra* 的干燥根及根茎。

## 2 方法与结果

### 2.1 龙胆样品颜色测定

2.1.1 测定条件 可选光源  $D_{65}$ , 视场选择 8 度视角, 测定孔径 4 mm, 光源 LED 蓝光激发, 仪器误差  $\Delta E^* ab \leq 0.4$ 。对仪器进行黑板校正以后, 进行样品测定。

2.1.2 精密度考察 取龙胆(过 4 号筛) S1 样品, 装入自制测色皿中, 均匀平铺于底部, 按照 2.1.1 项下色度测定条件进行样品颜色测定, 连续测定 6 次, 记录  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  值, 结果 RSD 均 < 2%, 表明仪器精密度良好。

2.1.3 重复性考察 取龙胆(过 4 号筛) S1 样品 6 份, 装入自制测色皿中, 均匀平铺于底部, 按照 2.1.1 项下色度测定条件进行 6 份样品颜色测定, 记录  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  值, 结果 RSD 均 < 2%, 表明方法重复性良好。

2.1.4 稳定性考察 取龙胆(过 4 号筛) S1 样品, 分别于 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 h, 按照 2.1.1 项下色度测定条件进行样品颜色测定, 记录  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  值, 结果 RSD 均 < 3%, 表明样品在 6 h 内稳定性良好。

2.1.5 样品颜色测定 取龙胆(过 4 号筛) 样品, 按照 2.1.1 项下色度测定条件进行样品颜色测定, 每个样品重复测定 3 次, 记录样品颜色测定指标  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  的平均值。样品颜色测定数据见表 1。

表 1 龙胆中龙胆苦苷质量分数及颜色测定值

Table 1 Determination of contents of gentiopicroside in Gentianae Radix et Rhizoma and its color difference values

| 编号  | 龙胆苦苷<br>/% | 外观颜色 | L*    | a*   | b*    | E* <sub>ab</sub> | 编号  | 龙胆苦苷<br>/% | 外观颜色 | L*    | a*   | b*    | E* <sub>ab</sub> |
|-----|------------|------|-------|------|-------|------------------|-----|------------|------|-------|------|-------|------------------|
| S1  | 7.04       | 浅黄色  | 67.14 | 3.00 | 12.28 | 68.32            | S40 | 6.64       | 浅黄色  | 70.34 | 3.34 | 13.96 | 71.79            |
| S2  | 5.97       | 浅黄色  | 66.39 | 3.96 | 15.46 | 68.28            | S41 | 5.01       | 黄棕色  | 50.22 | 7.46 | 22.93 | 55.71            |
| S3  | 6.58       | 浅黄色  | 62.45 | 3.98 | 15.79 | 64.54            | S42 | 3.66       | 棕褐色  | 43.47 | 9.08 | 27.02 | 51.98            |
| S4  | 6.59       | 浅黄色  | 66.32 | 3.86 | 14.51 | 68.00            | S43 | 4.59       | 棕褐色  | 55.36 | 8.29 | 26.51 | 61.94            |
| S5  | 6.83       | 浅黄色  | 67.84 | 3.27 | 13.13 | 69.18            | S44 | 3.92       | 棕褐色  | 43.21 | 8.71 | 26.04 | 51.20            |
| S6  | 5.78       | 浅黄色  | 62.72 | 4.32 | 16.74 | 65.06            | S45 | 4.78       | 棕褐色  | 41.82 | 7.60 | 21.56 | 47.66            |
| S7  | 6.55       | 浅黄色  | 57.38 | 3.28 | 13.60 | 59.06            | S46 | 4.51       | 棕褐色  | 48.12 | 8.62 | 26.87 | 55.78            |
| S8  | 6.33       | 浅黄色  | 67.70 | 4.77 | 18.57 | 70.36            | S47 | 3.93       | 棕褐色  | 46.61 | 7.88 | 23.83 | 52.94            |
| S9  | 6.85       | 浅黄色  | 63.17 | 3.21 | 13.92 | 64.77            | S48 | 3.92       | 棕褐色  | 45.78 | 8.04 | 24.75 | 52.66            |
| S10 | 6.49       | 浅黄色  | 65.93 | 4.38 | 16.93 | 68.21            | S49 | 3.92       | 棕褐色  | 48.02 | 8.40 | 25.90 | 55.20            |
| S11 | 6.22       | 浅黄色  | 59.83 | 4.85 | 18.89 | 62.93            | S50 | 4.42       | 棕褐色  | 46.70 | 7.55 | 22.94 | 52.58            |
| S12 | 6.68       | 浅黄色  | 66.73 | 4.59 | 17.77 | 69.21            | S51 | 4.66       | 棕褐色  | 50.86 | 8.17 | 23.38 | 56.57            |
| S13 | 4.09       | 棕褐色  | 45.86 | 8.11 | 24.91 | 52.81            | S52 | 4.09       | 棕褐色  | 48.24 | 8.63 | 26.06 | 55.50            |
| S14 | 4.73       | 棕褐色  | 48.57 | 8.31 | 27.22 | 56.29            | S53 | 3.59       | 棕褐色  | 53.44 | 7.34 | 22.30 | 58.37            |
| S15 | 4.36       | 棕褐色  | 50.34 | 8.23 | 24.36 | 56.53            | S54 | 3.80       | 棕褐色  | 53.07 | 7.05 | 21.66 | 57.75            |
| S16 | 3.77       | 棕褐色  | 47.76 | 8.79 | 26.34 | 55.25            | S55 | 2.42       | 棕褐色  | 50.07 | 9.42 | 27.89 | 58.08            |
| S17 | 4.94       | 棕褐色  | 45.05 | 7.62 | 24.27 | 51.74            | S56 | 3.82       | 棕褐色  | 50.60 | 8.04 | 23.72 | 56.46            |
| S18 | 4.49       | 棕褐色  | 50.13 | 7.51 | 22.34 | 55.39            | S57 | 6.35       | 棕褐色  | 64.25 | 6.72 | 23.73 | 68.82            |
| S19 | 4.11       | 棕褐色  | 47.41 | 8.61 | 26.74 | 55.11            | S58 | 6.84       | 浅黄色  | 57.79 | 4.88 | 20.09 | 61.38            |
| S20 | 3.94       | 棕褐色  | 44.14 | 8.04 | 23.87 | 50.82            | S59 | 7.32       | 浅黄色  | 64.23 | 4.93 | 18.58 | 67.04            |
| S21 | 4.42       | 棕褐色  | 46.32 | 7.80 | 22.79 | 52.21            | S60 | 5.18       | 黄棕色  | 67.26 | 6.13 | 20.57 | 70.60            |
| S22 | 3.65       | 棕褐色  | 45.15 | 8.58 | 25.56 | 52.59            | S61 | 7.24       | 浅黄色  | 66.86 | 3.27 | 13.04 | 68.20            |
| S23 | 4.00       | 棕褐色  | 45.31 | 8.40 | 25.67 | 52.75            | S62 | 6.29       | 黄棕色  | 66.66 | 3.68 | 13.91 | 68.20            |
| S24 | 3.94       | 棕褐色  | 44.91 | 8.19 | 25.10 | 52.10            | S63 | 7.49       | 浅黄色  | 65.47 | 3.81 | 14.92 | 67.26            |
| S25 | 3.59       | 棕褐色  | 51.52 | 7.69 | 24.11 | 57.40            | S64 | 7.14       | 浅黄色  | 66.77 | 3.86 | 14.83 | 68.51            |
| S26 | 4.70       | 棕褐色  | 53.17 | 7.31 | 23.50 | 58.59            | S65 | 7.07       | 浅黄色  | 62.11 | 5.10 | 18.75 | 65.08            |
| S27 | 4.22       | 棕褐色  | 52.70 | 7.84 | 24.67 | 58.71            | S66 | 5.54       | 黄棕色  | 65.46 | 4.92 | 18.19 | 68.12            |
| S28 | 4.23       | 棕褐色  | 55.27 | 7.04 | 24.59 | 60.90            | S67 | 7.02       | 浅黄色  | 56.84 | 7.73 | 26.72 | 63.28            |
| S29 | 5.68       | 浅黄色  | 64.57 | 6.69 | 23.27 | 68.96            | S68 | 5.33       | 黄棕色  | 65.94 | 6.95 | 22.92 | 70.15            |
| S30 | 6.59       | 浅黄色  | 65.96 | 3.37 | 14.61 | 67.64            | S69 | 4.47       | 黄棕色  | 58.77 | 4.59 | 18.84 | 61.89            |
| S31 | 6.35       | 黄棕色  | 68.79 | 4.83 | 18.46 | 71.39            | S70 | 5.71       | 黄棕色  | 56.67 | 4.53 | 17.10 | 59.37            |
| S32 | 6.44       | 浅黄色  | 65.51 | 4.30 | 16.10 | 67.60            | S71 | 6.09       | 黄棕色  | 55.39 | 5.64 | 20.61 | 59.37            |
| S33 | 5.45       | 黄棕色  | 64.24 | 6.58 | 23.35 | 68.67            | S72 | 6.03       | 黄棕色  | 60.49 | 4.59 | 18.37 | 63.38            |
| S34 | 6.31       | 黄棕色  | 65.84 | 4.52 | 18.18 | 68.45            | S73 | 6.18       | 黄棕色  | 56.86 | 5.10 | 17.60 | 59.74            |
| S35 | 6.50       | 黄棕色  | 68.55 | 3.80 | 14.89 | 70.25            | S74 | 6.46       | 浅黄色  | 59.86 | 4.76 | 17.95 | 62.67            |
| S36 | 6.88       | 浅黄色  | 70.76 | 3.99 | 15.46 | 72.54            | S75 | 6.06       | 黄棕色  | 61.04 | 4.20 | 17.04 | 63.51            |
| S37 | 5.34       | 黄棕色  | 66.24 | 5.64 | 20.89 | 69.68            | S76 | 5.82       | 黄棕色  | 57.03 | 6.75 | 23.81 | 62.17            |
| S38 | 5.58       | 黄棕色  | 62.42 | 4.85 | 19.03 | 65.44            | S77 | 6.23       | 黄棕色  | 63.39 | 3.81 | 14.97 | 65.24            |
| S39 | 6.38       | 黄棕色  | 60.66 | 4.86 | 19.54 | 63.91            | S78 | 4.39       | 棕褐色  | 48.91 | 7.59 | 23.46 | 54.77            |

续表 1

| 编号  | 龙胆苦苷 /% | 外观颜色 | $L^*$ | $a^*$ | $b^*$ | $E^*ab$ | 编号   | 龙胆苦苷 /% | 外观颜色 | $L^*$ | $a^*$ | $b^*$ | $E^*ab$ |
|-----|---------|------|-------|-------|-------|---------|------|---------|------|-------|-------|-------|---------|
| S79 | 2.92    | 棕褐色  | 46.89 | 9.27  | 29.66 | 56.25   | S90  | 6.04    | 黄棕色  | 60.34 | 5.25  | 21.61 | 64.31   |
| S80 | 4.35    | 棕褐色  | 51.10 | 7.78  | 23.61 | 56.83   | S91  | 5.71    | 黄棕色  | 56.32 | 6.63  | 24.34 | 61.71   |
| S81 | 4.05    | 棕褐色  | 47.52 | 8.61  | 25.70 | 54.71   | S92  | 6.29    | 浅黄色  | 59.61 | 3.69  | 15.26 | 61.64   |
| S82 | 4.29    | 棕褐色  | 47.58 | 7.83  | 25.66 | 54.62   | S93  | 5.54    | 黄棕色  | 59.20 | 5.20  | 20.06 | 62.72   |
| S83 | 3.75    | 棕褐色  | 45.83 | 9.66  | 29.00 | 55.09   | S94  | 6.50    | 浅黄色  | 58.00 | 5.31  | 19.56 | 61.44   |
| S84 | 4.70    | 棕褐色  | 48.62 | 7.68  | 23.10 | 54.37   | S95  | 6.29    | 黄棕色  | 61.41 | 4.32  | 17.45 | 63.99   |
| S85 | 4.14    | 棕褐色  | 45.42 | 8.09  | 24.84 | 52.40   | S96  | 6.33    | 黄棕色  | 59.64 | 4.63  | 18.00 | 62.47   |
| S86 | 4.65    | 棕褐色  | 45.49 | 7.31  | 23.43 | 51.69   | S97  | 5.51    | 黄棕色  | 57.23 | 6.42  | 23.69 | 62.27   |
| S87 | 4.78    | 棕褐色  | 49.92 | 7.63  | 24.22 | 56.01   | S98  | 6.17    | 黄棕色  | 57.37 | 5.80  | 19.40 | 60.84   |
| S88 | 4.29    | 棕褐色  | 41.89 | 7.84  | 23.89 | 48.86   | S99  | 5.31    | 黄棕色  | 52.52 | 7.60  | 25.81 | 59.01   |
| S89 | 3.93    | 棕褐色  | 44.48 | 8.29  | 24.83 | 51.61   | S100 | 4.22    | 棕褐色  | 52.70 | 7.84  | 24.67 | 58.71   |

注: 总色差值 ( $E^*ab$ ) =  $(L^{*2} + a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$ 。

2.1.6 样品外观颜色经验判别 取 100 批龙胆药材适量, 置于白板上观察其外观颜色, 大致分为浅黄

色、黄棕色、棕褐色 3 个级别, 记录见表 1, 典型照片见图 1。



S1 ~ S5. 浅黄色龙胆药材; S95 ~ S99. 黄棕色龙胆药材; S13 ~ S17. 棕褐色龙胆药材

图 1 不同批次龙胆的外观颜色

Fig. 1 Exterior color of *Gentianae Radix et Rhizoma* with different batches

2.2 龙胆苦苷含量测定 采用 2015 年版《中国药典》龙胆项下龙胆苦苷的含量测定方法, 高效液相色谱仪测定, 结果见表 1。

2.3 相关性分析 将龙胆有效成分龙胆苦苷与颜色指标值  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $E^*ab$  相关联, 用 SPSS 21.0 软件做相关分析, 结果龙胆苦苷含量与  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $E^*ab$  的相关系数为 0.827, -0.882, -0.819,

0.772, 各双尾检验的概率均为  $P = 0 (P < 0.01)$ , 说明龙胆苦苷含量与颜色指标值  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $E^*ab$  有极显著的相关关系。从相关系数可以看出, 龙胆中龙胆苦苷含量与  $L^*$ ,  $E^*ab$  呈正相关, 说明分别在 82.7%, 77.2% 的程度上  $L^*$ ,  $E^*ab$  越大, 龙胆苦苷含量越高; 而龙胆中龙胆苦苷含量与  $a^*$ ,  $b^*$  呈负相关, 说明分别在 88.2%, 81.9% 的程度上

$a^*$ ,  $b^*$  越大, 龙胆苦苷含量越低。

**2.4 回归分析** 以龙胆中龙胆苦苷的含量为自变量, 颜色指标值  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  为因变量, 利用 SPSS 21.0 软件进行回归分析, 结果见表 2~4。

表 2 龙胆的  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  模型汇总 ( $n=100$ )

| 颜色值      | $r$   | $r^2$ | 调整 $r^2$ | 估计标准误差 |
|----------|-------|-------|----------|--------|
| $L^*$    | 0.827 | 0.683 | 0.680    | 4.681  |
| $a^*$    | 0.882 | 0.778 | 0.776    | 0.896  |
| $b^*$    | 0.819 | 0.671 | 0.668    | 2.497  |
| $E^* ab$ | 0.772 | 0.597 | 0.593    | 4.073  |

表 3 色差值的方差分析

Table 3 Variance analysis of color difference values

| 颜色值      | 模型    | SS        | $f$ | MS        | $F$     |
|----------|-------|-----------|-----|-----------|---------|
| $L^*$    | 回归平方和 | 4 635.638 | 1   | 4 635.638 | 211.579 |
|          | 残差平方和 | 2 147.153 | 98  | 21.910    |         |
|          | 总平方和  | 6 782.791 | 99  |           |         |
| $a^*$    | 回归平方和 | 275.147   | 1   | 275.147   | 343.081 |
|          | 残差平方和 | 78.595    | 98  | 0.802     |         |
|          | 总平方和  | 35.742    | 99  |           |         |
| $b^*$    | 回归平方和 | 1 247.952 | 1   | 1 247.952 | 200.138 |
|          | 残差平方和 | 611.074   | 98  | 6.235     |         |
|          | 总平方和  | 1 859.026 | 99  |           |         |
| $E^* ab$ | 回归平方和 | 2 406.530 | 1   | 2 406.530 | 145.013 |
|          | 残差平方和 | 1 626.338 | 98  | 16.595    |         |
|          | 总平方和  | 4 032.869 | 99  |           |         |

注:  $P$  均为 0 (表 4 同)。

表 4 色差值的回归分析

Table 4 Regression analysis of color difference values

| 颜色值      | 模型   | 非标准化系数 | 标准系数  | $t$     |
|----------|------|--------|-------|---------|
| $L^*$    | (常量) | 25.614 | 2.150 | 11.913  |
|          | 龙胆苦苷 | 5.756  | 0.396 | 14.546  |
| $a^*$    | (常量) | 13.725 | 0.411 | 33.365  |
|          | 龙胆苦苷 | -1.402 | 0.076 | -18.522 |
| $b^*$    | (常量) | 37.023 | 1.147 | 32.278  |
|          | 龙胆苦苷 | -2.987 | 0.211 | -14.147 |
| $E^* ab$ | (常量) | 38.748 | 1.871 | 20.708  |
|          | 龙胆苦苷 | 4.147  | 0.344 | 12.042  |

应用统计分析中一元回归分析, 结果见表 2, 龙胆苦苷含量作为自变量,  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  分别为因变量

时,  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  的  $r^2$  分别为 0.683, 0.778, 0.671, 说明  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  分别有 68.3%, 77.8%, 67.1% 是受有效成分龙胆苦苷影响的。从表 3 可以看出,  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  的验证回归式的  $F$  值分别是 211.579, 343.081, 200.138,  $P=0$  ( $P<0.01$ ), 所以龙胆苦苷构成的回归式统计上是极显著的。表 4 给出回归式  $Y_1$  (明度值  $L^*$ ) = 25.614 + 5.756 $X_1$ ,  $Y_2$  (红绿色度  $a^*$ ) = 13.725 - 1.402 $X_1$ ,  $Y_3$  (黄蓝色度  $b^*$ ) = 37.023 - 2.987 $X_1$ 。回归常数极显著,  $P=0$  ( $P<0.01$ ),  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  的回归系数均极显著,  $P=0$  ( $P<0.01$ )。

以颜色指标值  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  为自变量, 龙胆中龙胆苦苷的含量为因变量, 利用 SPSS 21.0 软件进行回归分析, 结果见表 5, 6。

表 5 龙胆中有效成分龙胆苦苷的方差分析

Table 5 Variance analysis of active component contents in *Gentianae Radix et Rhizoma*

| 模型    | SS      | $f$ | MS     | $F$     | $P$ |
|-------|---------|-----|--------|---------|-----|
| 回归平方和 | 112.733 | 3   | 37.578 | 132.744 | 0   |
| 残差平方和 | 27.176  | 96  | 0.283  |         |     |
| 总平方和  | 139.909 | 99  |        |         |     |

表 6 龙胆中有效成分龙胆苦苷含量的回归分析

Table 6 Regression analysis of active component contents in *Gentianae Radix et Rhizoma*

| 模型    | 非标准化系数 | 标准系数  | $t$    | $P$   |
|-------|--------|-------|--------|-------|
| (常量)  | 5.783  | 1.037 | 5.575  | 0     |
| $L^*$ | 0.027  | 0.014 | 1.960  | 0.053 |
| $a^*$ | -0.728 | 0.146 | -4.999 | 0     |
| $b^*$ | 0.123  | 0.053 | 2.327  | 0.022 |

应用统计分析中多元回归分析, 颜色指标值  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  共同作为自变量,  $r$  为 0.898,  $r^2$  为 0.806, 龙胆苦苷的含量为因变量时, 模型的调整  $r^2$  为 0.800, 估计标准误差 0.532, 说明所建立的模型在 80.0% 的程度上, 可以通过颜色值反应龙胆中龙胆苦苷含量。从表 5 可以看出, 验证回归式显著性的  $F=132.744$ ,  $P=0$ ,  $P<0.01$ , 所以 3 个颜色指标值与龙胆苦苷构成的回归式统计上是极显著的。表 6 给出回归式是  $Y$  (龙胆苦苷含量) = 5.783 + 0.027 $L^*$  - 0.728 $a^*$  + 0.123 $b^*$ 。回归常数与  $a^*$  的回归系数 (红绿色度) 极显著,  $P=0.000$  ( $P<0.01$ );  $b^*$  的回归系数 (黄蓝色度) 显著,  $P=0.022$  ( $P<0.05$ ); 与  $L^*$  的回归系数 (明度值) 不显著,  $P=0.053$ 。

### 3 讨论

龙胆药材中含有裂环烯醚萜苷、生物碱、黄酮、香豆素及内酯等化合物。而 2015 年版《中国药典》仅将龙胆苦苷作为该药材的质量控制指标,说明龙胆苦苷为发挥药效的主要活性成分。故本实验针对龙胆主要有效成分龙胆苦苷,引入色度分析原理对龙胆药材颜色进行了客观量化,研究龙胆中龙胆苦苷含量与外观颜色指标值的相关及回归性,找到一种可以快速预测龙胆中有效成分龙胆苦苷含量的方法,结果表明龙胆药材偏浅黄色,其有效成分龙胆苦苷含量相对较高。

结合外观颜色与实验数据,认为在外观颜色偏浅黄色的龙胆有效成分含量较高,质量较好,其颜色的不同可能是由于,种植土壤环境与生长年限不同所导致,由于收集的龙胆样品数量有限,实验中并没有包括所有产地的龙胆,在预测色差值与有效成分含量的相关性方面仍需收集大量样本后再进一步证实。本实验通过色差仪实现了龙胆药材颜色的客观、量化,并结合内在成分含量的对比研究,旨在建立一套客观、高效的龙胆质量评价体系,为该药材质量评价体系的建立提供参考依据。

#### [参考文献]

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[M]. 北京:中国医药科技出版社,2015:96.

[2] 沈涛,金航,王元忠,等. 中药龙胆化学成分研究进展[J]. 安徽农业科学,2010,38(30):16868-16870,16874.

[3] 王艳艳,王英平,王晓杰,等. 龙胆化学成分及药理作用研究进展[J]. 特产研究,2006(3):68-71.

[4] 杨书彬,王承. 龙胆化学成分和药理作用研究进展[J]. 中医学报,2005,33(6):54-56.

[5] 万德光. 论中药品质理论的继承与创新[J]. 中药与临床,2010,1(1):3-6.

[6] 徐珍珍,史星星,樊旭蕾,等. 基于色差原理分析木香有效成分含量与颜色值的相关性[J]. 中国实验方剂学杂志,2018,24(13):17-21.

[7] 郭换,刘飞,梅国荣,等. 色度分析花椒黄酮类成分含量与颜色值的相关性[J]. 中国实验方剂学杂志,2017,23(6):91-97.

[8] 马婷婷,龚慕辛,王智民,等. 甘草色泽与有效成分含量的相关性研究[J]. 中国中药杂志,2017,42(19):3776-3785.

[9] 赵雷蕾,周洋,黎茂,等. 基于数据化表达的中药“形色气味”研究进展及思考[J]. 广东药学院学报,2015,31(5):692-695.

[10] 杨添钧. 基于机器视觉技术的药材及饮片“辨色”研究[D]. 成都:成都中医药大学,2014.

[11] 黎江华,吴纯洁,孙灵根,等. 基于机器视觉技术实现中药性状“形色”客观化表达的展望[J]. 中成药,2011,33(10):1781-1784.

[责任编辑 顾雪竹]