

基于 HPLC-UV 和 FT-NIR 的不同贮藏年限 余甘子质量评价与鉴别

毛胜楠, 齐路明, 钟芙蓉, 申婵, 马云桐*, 裴瑾
(成都中医药大学药学院, 成都 611137)

[摘要] **目的:** 探寻不同贮藏年限余甘子有效成分变化规律, 为其保存策略提供理论依据。**方法:** 采集 7 个不同贮藏年限的余甘子材料, 高效液相色谱紫外光谱 (HPLC-UV) 测定没食子酸、柯里拉京、诃黎勒酸、鞣花酸、槲皮素的含量, 阐明其主要活性成分累积特征; 傅立叶变换近红外光谱 (FT-NIR) 记录样品整体光谱指纹图谱, 偏最小二乘判别 (PLS-DA) 模型鉴别不同贮藏年限余甘子样品。**结果:** 2015 年版《中国药典》指标性成分没食子酸含量最高, 其次是鞣花酸与诃黎勒酸, 柯里拉京与槲皮素的含量较少; 各成分在不同贮藏年限间样品中具有显著性差异 ($P < 0.05$), 没食子酸和槲皮素均在贮藏 6 年时达最大值, 分别为 79.36 和 $1.68 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 贮藏 4 年样品中诃黎勒酸、柯里拉京、鞣花酸累积最高, 分别是 18.85 , 7.97 , $21.46 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。MSC + SG 二阶求导 (窗口参数为 11, 多项式次数为 3) 优化 FT-NIR 数据, 不同贮藏年限样品的分类正确率为 84.5% ; 以最低交叉验证均方根误差为准则, 降维光谱数据为若干重要潜在变量并与 5 种活性成分含量数据融合, 鉴别正确率提高到 98.8% 。**结论:** 基于 HPLC-UV 和 FT-NIR 技术, 该研究有效阐述不同贮藏年限余甘子 5 种主要代谢成分累积特征; 结合数据融合策略, PLS-DA 模型能较好鉴别不同质量样品。该结果可为不同贮藏年限余甘子的质量鉴别及评价提供一定的科学依据。

[关键词] 余甘子; 贮藏年限; 高效液相色谱紫外光谱; 傅立叶变换近红外光谱; 数据融合

[中图分类号] R284.1; R289; R22; R2-031 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2019)12-0181-06

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.20190813

[网络出版地址] <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.r.20190103.1538.004.html>

[网络出版时间] 2019-01-05 14:56

Quality Evaluation and Identification of Phyllanthi Fructus at Different Storage Years Based on HPLC-UV and FT-NIR

MAO Sheng-nan, QI Lu-ming, ZHONG Fu-rong, SHEN Chan, MA Yun-tong*, PEI Jin
(College of Pharmacy, Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Chengdu 611137, China)

[Abstract] **Objective:** To explore the change rules of active ingredients in Phyllanthi Fructus of different storage years, in order to provide theory basis for storage. **Method:** Seven Phyllanthi Fruatus samples of different storage years were collected. HPLC-UV detection method was established to determine the contents of gallic acid, corilagin, chebulagic acid, ellagic acid and quercetin. Samples were fingerprinted by FT-NIR and identified by PLS-DA model. **Result:** Gallic acid, which was the bioactive marker in *Chinese Pharmacopoeia*, had the highest content. It was followed by ellagic acid and chebulagic acid, and corilagin and quercetin had the least content. The components had significant differences between samples of different storage years ($P < 0.05$). Gallic acid and quercetin reached the maximum value at 6 years of storage, which were 79.36 and $1.68 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ respectively. The contents of chebulagic acid, corilagin and ellagic acid reached a maximum at 4 years of storage, which were 18.85 , 7.97 , $21.46 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. FT-NIR data was optimized by MSC + SG (second derivative, the

[收稿日期] 20180710(027)

[基金项目] 四川省青年科技创新研究团队项目(2015TD0028)

[第一作者] 毛胜楠, 在读硕士, 从事中药资源学研究, E-mail: 646916543@qq.com

[通信作者] * 马云桐, 博士, 教授, 从事中药资源与开发, E-mail: mayuntong06@163.com

window parameter as 11, and the polynomial order as 3). The classification accuracy was 84.5%. Spectral data reduced to several important potential variables, and was fused with 5 active components based on minimum cross-validation root mean square error, and the classification accuracy increased to 98.8%. **Conclusion:** The analysis of PLS-DA by HPLC-UV and FT-NIR could effectively explain the accumulation characteristics of active components in *Phyllanthi Fruatus*. According to the data fusion strategy, PLS-DA model could distinguish samples of different qualities. The results provide a scientific basis for the quality evaluation and identification of *Phyllanthi Fruatus*.

[Key words] *Phyllanthi Fruatus*; storage years; HPLC-UV; FT-NIR; data fusion

余甘子为大戟科植物余甘子的干燥果实,主要分布于云南、四川、贵州、广西、广东、福建等地^[1],具有清热凉血、生津止咳、消食健胃等功效,为习用藏族药^[2]。《本草纲目》中记载:“主丹石伤肺,上气咳嗽。久服,轻身延年长生。”现代药理研究表明,余甘子除抗菌、抗炎外^[3-4],还有较强的抗氧化^[5]、抗肿瘤^[6-7]、保肝^[8-9]、增强免疫力^[10]等功能,主要药效基础可能是没食子酸、诃黎勒酸、鞣花酸等酚酸类成分^[11]。2015年版《中国药典》中将没食子酸作为指标性成分,规定质量分数不得低于1.2%^[12]。

贮藏年限对中药材有效成分含量具有一定影响。郑国栋等^[13]研究表明,陈皮贮藏年限增加,5种黄酮类成分有一定的增长趋势。夏枯草中总黄酮、多糖、熊果酸、齐墩果酸及迷迭香酸的含量随贮藏年限的增长,有逐年下降的趋势^[14]。关于余甘子,有贮藏年限越长,药效越佳的说法^[15],但目前仍无相关科学研究证实。因此,阐释不同贮藏年限余甘子有效成分累积规律并进行有效鉴别对合理利用该中药资源具有较大意义。

高效液相色谱(HPLC-UV)仅测定特定化学成分信息,傅立叶变换近红外(FT-NIR)则在整体上反映药材的代谢特征,定量结合定性分析样品,可以实现对中药品种全面有效地鉴别评价,已在多个品种中被证明切实可行^[16-17]。本研究通过HPLC-UV测定不同贮藏年限余甘子中没食子酸、柯里拉京、诃黎勒酸、鞣花酸和槲皮素的含量,FT-NIR采集整体化学指纹图谱,结合数据融合策略和偏最小二乘判别分析(PLS-DA),阐释不同贮藏年限余甘子有效成分累积规律并进行有效鉴别,以期余甘子资源的可持续性开发与品质标准建立提供一定的理论依据。

1 材料

SIL-20A/C型高效液相系统(日本岛津公司,包括高压梯度泵,真空脱气机,自动进样器,柱温箱,UV-VIS检测器和色谱工作站);Frontier型傅里叶近红外光谱仪(美国Perkin Elmer公司);TYHD-240型

超声波清洗器(北京天佑恒达科技有限公司,240 W,40 kHz);CPA-225D型1/10万电子分析天平(德国赛多利斯公司);WH-A150型高速多功能粉碎机(南京好又多电器有限公司)。

没食子酸(批号CHB161212),柯里拉京(批号CHB170917),诃黎勒酸(批号CHB171219),鞣花酸(批号CHB160411),槲皮素(批号CHB160505)对照品均购于成都克洛玛生物科技有限公司,纯度均>98%。甲醇(色谱纯,美国Fisher公司);磷酸(色谱纯,天津市科密欧化学试剂有限公司);水为怡宝纯净水;其他试剂均为分析纯。

7个不同贮藏年限的余甘子(各12份)均由四川华美集团三勒浆药业有限公司提供(药材产地为四川省凉山彝族自治州),经成都中医药大学马云桐教授鉴定为大戟科余甘子*Phyllanthus emblica*的干燥果实,去核后打粉,过三号筛备用。

2 方法

2.1 对照品与供试品溶液的制备 精密称取各对照品适量,加入适量甲醇,分别制备成每1 mL含有1.477 mg没食子酸,1.087 5 mg柯里拉京,0.605 mg诃黎勒酸,0.663 6 mg鞣花酸,0.587 5 mg槲皮素的混合对照品溶液。

精密称取药材粉末0.100 g,置于具塞锥形瓶中,加入甲醇10.00 mL,超声提取1 h。补足减失的质量,0.45 μm微孔滤膜过滤,得供试品溶液。

2.2 检测条件 Agilent ZORBAX Eclipse XDB-C₁₈色谱柱(4.6 mm×250 mm,5 μm);流动相甲醇(A)-0.1%磷酸(B),梯度洗脱(0~15 min,5% A;15~35 min,5%~37% A;35~39 min,37%~47% A;39~60 min,47%~60% A)。进样量5 μL,流速1 mL·min⁻¹,检测波长273 nm,柱温30 ℃。

准确称取各批次余甘子药材样品粉末2.0 g,均匀铺在石英样品杯中进行FT-NIR检测。FT-NIR扫描范围10 000~4 000 cm⁻¹,光谱分辨率4 cm⁻¹,累加扫描64次,扫描时扣除空气中二氧化碳和水分的

干扰。光谱采集过程中室温为 25 ℃,空气相对湿度为 30%。每个样品平行扫描 3 次,取平均光谱用于分析。

2.3 方法学考察 取 2.1 项下对照品溶液,逐级稀释为不同质量浓度溶液,摇匀,0.45 μm 滤膜滤过,即得。按 2.2 项下色谱条件进行分析,以质量浓度为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制标准曲线,计算得各对照品线性方程及相关系数。

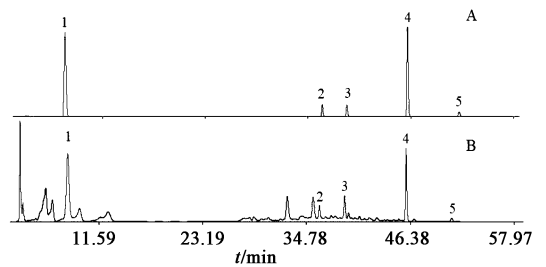
取贮藏 3 年的样品粉末制备供试品,连续测定 6 次以计算精密度;取 6 份贮藏 3 年的余甘子药材粉末制备供试品,进行测定以计算方法重复性;取贮藏 3 年的余甘子药材粉末制备供试品,分别在制备样品 0,4,8,12,18,24 h 后进样以计算样品稳定性;取 6 份贮藏 3 年的余甘子药材粉末,精密加入各对照品适量后制备供试样品液,进行检测。

2.4 数据处理 SPSS 20.0 软件进行单因素方差分析($P < 0.05$),考察不同贮藏年限余甘子主要有效成分差异。原始近红外光谱存在噪音干扰和基线漂移,应用 OMNIC 软件中 9 点平滑和基线校正方法初步优化 FT-NIR 光谱。多元散射校正(MSC)去除由样品颗粒引起的光散射,Savitzky-Golay(SG)二阶求导可扩大光谱差异。PLS-DA 是一种常见的分类建模方法,原理是利用有监督的降维,消除组内随机误差,提取主成分或潜在变量,以达到分类鉴别的目的^[18-19]。基于预处理后的近红外光谱数据,应用

SIMCA-P 13.0 软件建立 PLS-DA 模型鉴别不同贮藏年限样品。 Q^2 评估模型预测效果,当 $Q^2 > 0.5$ 时,表明模型有较好的稳健性和预测能力^[20]。

3 结果

3.1 方法学考察 样品与对照品分离色谱图见图 1,该条件下,余甘子中不同化学成分分离度良好。方法学考察显示相关系数 $r \geq 0.999 6$,表明 5 种指标的线性关系良好。精密度、重复性、稳定性 RSD 均 $< 2.4\%$,平均回收率在 96.2% ~ 104.3%。检测限(LOD)与定量限(LOQ)分别为信噪比为 3 和 10 时响应的化学成分浓度。结果表明 HPLC-UV 方法稳定可靠,重复性好,准确性高,可用于不同贮藏年限余甘子中主要活性成分测定。标准方程, r ,线性范围,LOD,LOQ 结果详见表 1。



A. 对照品;B. 供试品;1. 没食子酸;2. 柯里拉京;3. 河黎勒酸;4. 鞣花酸;5. 槲皮素

图 1 余甘子 HPLC

Fig.1 HPLC chromatogram of reference substances and Phyllanthi Fructus

表 1 5 种对照品的标准方程、相关系数、线性范围、检测限和定量限

Table 1 Regression equation, correlation coefficient, linear range, LOD and LOQ of 5 reference substances

对照品	标准方程	r	线性范围/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	LOD/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	LOQ/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
没食子酸	$Y = 14\ 463X - 70\ 447$	0.999 6	92.24 ~ 1 477.00	50.32	167.73
柯里拉京	$Y = 13\ 158X - 35\ 837$	1.000 0	8.50 ~ 543.75	2.92	9.75
河黎勒酸	$Y = 5\ 626.5X - 88\ 455$	0.999 8	18.91 ~ 605.00	13.51	45.02
鞣花酸	$Y = 19\ 574X - 3\ 859.2$	0.999 9	30.96 ~ 663.60	10.09	33.62
槲皮素	$Y = 8\ 566.1X - 6\ 382.5$	1.000 0	4.59 ~ 293.75	2.27	7.06

3.2 HPLC-UV 通过 HPLC-UV 得到余甘子中 5 种有效成分的含量。不同贮藏年限余甘子中没食子酸、柯里拉京、河黎勒酸、鞣花酸和槲皮素的含量见表 2。5 种有效成分均存在于不同年限样品中,其中没食子酸含量最为显著,其次为鞣花酸和河黎勒酸,柯里拉京和槲皮素含量最低。随着贮藏年限的增加,5 种有效成分均呈先上升,后下降的趋势,并在贮藏 4 ~ 6 年时达到最大值,证明适当贮藏可提高其

主要有效成分的累积,与文献记载一致。其中,没食子酸含量变化最为明显,贮藏 6 年达到最大值 79.36 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。河黎勒酸含量在贮藏前 2 年增长显著,贮藏 4 年时达最大值 18.85 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$,后逐渐下降;鞣花酸同样在贮藏 4 年时达最大值 21.46 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$,随后降低,贮藏 7 年后又有升高的趋势;柯里拉京和槲皮素分别在贮藏 4 年和 6 年时达到最大,分别为 7.97 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 1.68 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

表 2 不同贮藏年限余甘子药材有效成分质量分数 ($\bar{x} \pm s, n = 12$)

Table 2 Active ingredients content of Phyllanthi Fructus of different storage years ($\bar{x} \pm s, n = 12$)

mg·g⁻¹

贮藏年限	没食子酸	柯里拉京	河黎勒酸	鞣花酸	槲皮素
2 年	40.32 ± 10.92 ^d	2.65 ± 0.57 ^d	11.37 ± 2.74 ^d	10.97 ± 4.12 ^d	0.84 ± 0.08 ^e
3 年	49.91 ± 5.88 ^c	5.43 ± 0.90 ^b	18.82 ± 2.02 ^a	10.78 ± 2.37 ^d	1.42 ± 0.15 ^b
4 年	55.82 ± 11.08 ^c	7.97 ± 1.63 ^a	18.85 ± 2.20 ^a	21.46 ± 5.56 ^a	1.30 ± 0.13 ^c
6 年	79.36 ± 5.84 ^a	4.41 ± 0.61 ^c	16.73 ± 2.46 ^{bc}	10.41 ± 1.20 ^d	1.68 ± 0.14 ^a
7 年	49.01 ± 4.84 ^c	4.93 ± 0.50 ^{bc}	17.56 ± 1.81 ^{ab}	10.48 ± 1.67 ^d	1.21 ± 0.13 ^c
8 年	70.54 ± 8.13 ^b	4.42 ± 0.34 ^c	14.96 ± 1.37 ^c	14.98 ± 3.14 ^c	1.43 ± 0.09 ^b
9 年	66.60 ± 10.69 ^b	1.99 ± 0.75 ^d	7.15 ± 2.37 ^c	18.38 ± 3.68 ^b	1.06 ± 0.17 ^d

注:不同字母表示差异有显著性差异。

3.3 FT-NIR 通过 FT-NIR 得到整体的化学信息。原始光谱见图 2,不同样品间出峰位置接近,强度差异明显,表明不同贮藏年限余甘子代谢成分相似,但含量差异较大,与 HPLC-UV 结论相符。基于 MSC 与 SG 二阶求导(窗口参数为 11,多项式次数为 3)优化后的数据,提取前 5 个潜在变量时累计贡献率达到 74.5%, $Q^2(0.5009)$ 达到最大,建立 PLS-DA 分类模型鉴别不同贮藏年限样品。

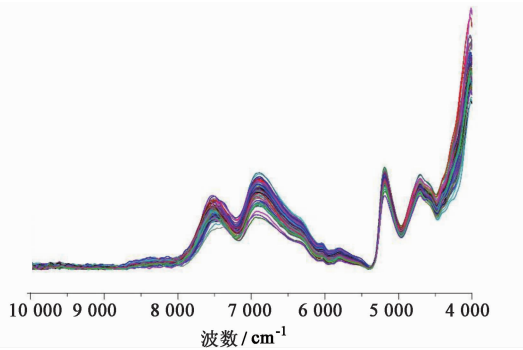


图 2 不同贮藏年限余甘子样品 FT-NIR

Fig. 2 Original FT-NIR spectra of Phyllanthi Fructus of different storage years

二维得分见图 3,前 2 个潜在变量无法将不同贮藏年限余甘子完全鉴别,贮藏 2,3,4 年样品聚为一类,贮藏 6 年的余甘子样品单独聚为一类,其余样品聚为一类。以 5 个潜在变量所包含的信息判别分类,结果见表 3。贮藏 3 年余甘子样品分类正确率仅为 8.3%,11 个样品被分到贮藏 4 年的样品中。贮藏 7 年样品中,2 个样品与贮藏 8 年样品重合,分类正确率为 83.3%。其余样品均成功分类,总正确率 84.5%。

3.4 数据融合 仅通过近红外光谱数据无法准确鉴别余甘子贮藏年限,基于最低交叉验证均方根误差准则,降维近红外光谱数据为若干重要潜在变量,

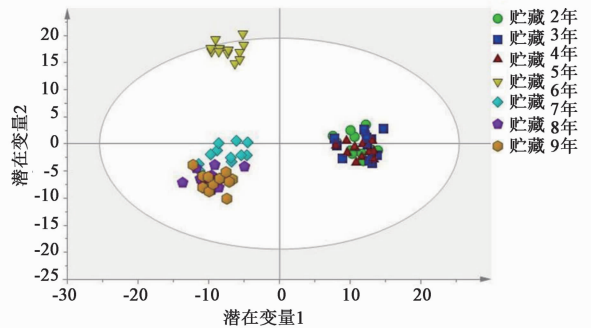


图 3 不同贮藏年限余甘子 PLS-DA 得分

Fig. 3 PLS-DA scores of Phyllanthi Fructus of different storage years

表 3 不同贮藏年限余甘子的 PLS-DA 分类正确率

Table 3 PLS-DA classification accuracy of Phyllanthi Fructus of different storage years

贮藏年限	正确率/%	2 年	3 年	4 年	6 年	7 年	8 年	9 年
2 年	100	12	0	0	0	0	0	0
3 年	8.33	0	1	11	0	0	0	0
4 年	100	0	0	12	0	0	0	0
6 年	100	0	0	0	12	0	0	0
7 年	83.33	0	0	0	0	10	2	0
8 年	100	0	0	0	0	0	12	0
9 年	100	0	0	0	0	0	0	12

与余甘子中没食子酸、柯里拉京、河黎勒酸、鞣花酸、槲皮素的含量进行数据融合,重新建立 PLS-DA 模型分析,以进一步提高鉴别正确率。新建立的 PLS-DA 模型中前 7 个潜在变量累计贡献率达到 83.8%, $Q^2 = 0.8093 > 0.5$,明显高于仅 FT-NIR 判别模型。

基于数据融合策略的二维得分图见图 4,7 个不同贮藏年限余甘子中,贮藏 3 年,4 年,6 年样品无法完全分离,其余均能较好分离。前 7 个潜在变量应

用于判别分类,只有 1 个贮藏 4 年样品分类错误,总分类正确率为 98.8%,见表 4。因此,通过数据融合策略建立 PLS-DA 判别模型,可有效鉴别不同贮藏年限余甘子。

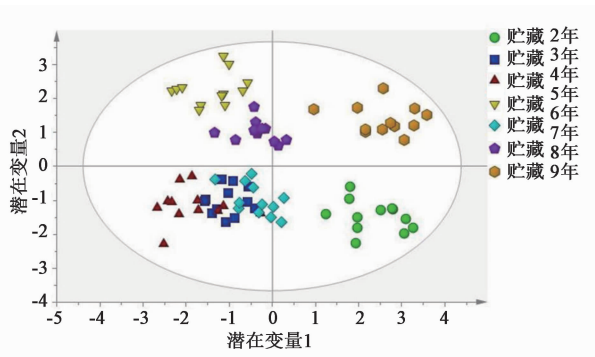


图 4 数据融合 PLS-DA 得分
Fig.4 PLS-DA scores of data fusion

表 4 数据融合 PLS-DA 分类正确率
Table 4 PLS-DA classification accuracy of data fusion

贮藏年限	正确率/%	2 年	3 年	4 年	6 年	7 年	8 年	9 年
2 年	100	12	0	0	0	0	0	0
3 年	100	0	12	0	0	0	0	0
4 年	91.67	0	1	11	0	0	0	0
6 年	100	0	0	0	12	0	0	0
7 年	100	0	0	0	0	12	0	0
8 年	100	0	0	0	0	0	12	0
9 年	100	0	0	0	0	0	0	12

4 讨论

2015 年版《中国药典》规定余甘子的指标成分仅为没食子酸,而中药多成分性质决定单一指标难以综合评价其质量^[21]。除没食子酸,柯里拉京、诃黎勒酸、鞣花酸、槲皮素均被证明具有较好抗菌、抗氧化、抗癌等作用^[22-23]。HPLC-UV 分析表明,5 个指标整体均呈先升后降趋势,文献记载余甘子含有多种可水解鞣质,包括没食子鞣质、鞣花鞣质等,具有较大极性与不稳定性^[23]。在贮藏过程中,某些鞣质的化学结构发生改变,导致主要活性成分累积增加。随着贮藏时间继续延长,有效成分可能发生降解,故含量下降。柯里拉京、诃黎勒酸、鞣花酸均在贮藏 4 年时达到最大值,此后含量降低,没食子酸含量在 6 年达到最大值,推测部分没食子酸或为柯里拉京、诃黎勒酸、鞣花酸等水解而来。

HPLC-UV 是一种高效的分离检测分析方法,能够检测出中药材中不同有效成分的累积,并据此有效评价中药材质量。多项研究表明,不同来源的

余甘子有效成分差异显著,明显影响其药用质量,因此寻找一种准确高效的鉴别方法很有必要。但由 HPLC-UV 所得变量较少且测试步骤繁琐,不利于快速鉴别不同贮藏年限余甘子。FT-NIR 具有快速无损,操作简便等优点^[24],广泛应用于食品药品的产地及真伪鉴别。本研究进而采用 FT-NIR 技术,结合 PLS-DA 建模鉴别不同贮藏年限余甘子。由图 3 分类结果推测,贮藏 2,3,4 年样品化学成分相似,继续延长贮藏时间余甘子质量则发生较大变化。当贮藏 7 年之后,余甘子中化学成分变化程度减弱。结合 HPLC-UV 所得结果,贮藏 6 年样品没食子酸与槲皮素含量最高,可能与其单独聚为一类相关。由表 3 可知,贮藏 3 年样品多数分到贮藏 4 年样品中,HPLC-UV 结果显示两年样品中没食子酸与诃黎勒酸含量无显著性差异。

仅由 FT-NIR 结合 PLS-DA 所得分类效果并未达到最佳。数据融合策略结合多部分的变量特征,能够更加全面地描述样品特征,提高分类准确性。基于 FT-NIR 和数据融合重新建立 PLS-DA 分类模型,通过图 3 与图 4 之间的比较可知,贮藏 7,8,9 年的余甘子样品已被正确区分,分类效果显著提升。另由表 4 可知,此方法中仅有 1 个贮藏 4 年样品错分到贮藏 3 年样品中,总分类正确率由 83.3% 升高至 98.8%,显示该策略可增强不同贮藏年限余甘子分类有效性。采用 HPLC-UV 和 FT-NIR 技术,相互补充,能够有效阐述不同贮藏年限的余甘子代谢成分累积特征;数据融合结合 PLS-DA 分类模型,能较好鉴别不同质量样品。该研究结果可为不同贮藏年限余甘子的质量评价及鉴别及评价提供一定的科学依据。

【参考文献】

[1] 中国科学院《中国植物志》编辑委员会. 中国植物志. 44 卷[M]. 北京:科学出版社,1994:87.

[2] 贡保东知,郭伟晨,阿达,等. 基于中医传承辅助平台的藏族医疗浮肿用药规律分析[J]. 中国实验方剂学杂志,2017,23(12):208-213.

[3] Shukla R, Singh P, Prakash B, et al. Antifungal, aflatoxin inhibitory and free radical-scavenging activities of some medicinal plants extracts [J]. J Food Qual, 2012, 35(3):182-189.

[4] LIU X L, ZHAO M M, WEI L, et al. Identification of volatile components in *Phyllanthus emblica* L. and their antimicrobial activity [J]. J Med Food, 2009, 12(2): 423-428.

- [5] Chatterjee A, Chatterjee S, Biswas A, et al. Gallic acid enriched fraction of *Phyllanthus emblica* potentiates indomethacin-induced gastric ulcer healing via e-NOS-dependent pathway [J]. J Evidence-Based Complementary Altern Med, 2012, 2012(4) : 487-380.
- [6] 朱英环, 孟宪生, 包永睿, 等. 余甘子总酚酸和总黄酮配伍抑制肝癌细胞增殖及对免疫功能的调节作用 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(3) : 132-135.
- [7] Sumalatha D. Antioxidant and antitumor activity of *Phyllanthus emblica* in colon cancer cell lines [J]. Int J Curr Microbiol Appl Sci, 2013, 2(5) : 189-195.
- [8] 李萍, 彭百承, 杨政腾, 等. 余甘子抗免疫性肝纤维化大鼠的作用 (II) [J]. 中国实验方剂学杂志, 2010, 16(8) : 139-141.
- [9] Pramyothin P, Samosorn P, Pongshompoo S, et al. The protective effects of *Phyllanthus emblica* Linn. extract on ethanol induced rat hepatic injury [J]. J Ethnopharmacol, 2006, 107(3) : 361-364.
- [10] 崔炳权, 何震宇, 杨泽民, 等. 余甘子提取物对小鼠免疫功能的影响 [J]. 时珍国医国药, 2010, 21(8) : 1920-1922.
- [11] Krishnaveni M, Mirunalini S. Therapeutic potential of *Phyllanthus emblica* (amla): the ayurvedic wonder. [J]. J Basic Clin Physiol Pharmacol, 2010, 21(1) : 93-105.
- [12] 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: 179.
- [13] 郑国栋, 蒋林, 杨雪, 等. 不同贮藏年限广陈皮黄酮类成分的变化规律研究 [J]. 中成药, 2010, 32(6) : 977-980.
- [14] 陈宇航, 郭巧生, 刘丽, 等. 贮藏年限及药材分级对夏枯草药材品质的影响 [J]. 中国中药杂志, 2012, 37(7) : 882-886.
- [15] 福建省医药研究所. 福建中草药 [M]. 福州: 福建省医药研究所, 1970: 552.
- [16] 王琴琴, 沈涛, 左智天, 等. 基于数据融合和多指标定量对滇龙胆产地鉴别和质量评价 [J]. 中国中药杂志, 2018, 43(6) : 1162-1168.
- [17] 吴瑶, 岳显可, 葛卫红, 杨等. 乌药不同部位乌药醚内酯、去甲异波尔定含量比较和 FT-NIR 光谱分析 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2017, 23(11) : 73-78.
- [18] Bassbasi M, Luca M D, Ioele G, et al. Prediction of the geographical origin of butters by partial least square discriminant analysis (PLS-DA) applied to infrared spectroscopy (FTIR) data [J]. J Food Compos Anal, 2014, 33(2) : 210-215.
- [19] Ballabio D, Consonni V. Classification tools in chemistry. Part 1: linear models. PLS-DA [J]. Anal Methods, 2013, 5(16) : 3790-3798.
- [20] QI L M, ZHANG J, ZHAO Y L, et al. Characterization of *Gentiana rigescens* by ultraviolet - visible and infrared spectroscopies with chemometrics [J]. Anal Lett, 2017, 50(9) : 1497-1511.
- [21] 陆兔林, 石上梅, 蔡宝昌, 等. 基于一测多评的中药多成分定量研究进展 [J]. 中草药, 2012, 43(12) : 2525-2529.
- [22] Boots A W, Haenen G R, Bast A. Health effects of quercetin: from antioxidant to nutraceutical [J]. Eur J Pharmacol, 2008, 585(2/3) : 325-337.
- [23] 吴玲芳, 袁永兵, 王坤凤, 等. 可水解鞣质单体化学与药理作用研究进展 [J]. 中草药, 2014, 45(2) : 290-299.
- [24] Sinija V R, Mishra H N. FTNIR spectroscopic method for determination of moisture content in green tea granules [J]. Food Bioprocess Technol, 2011, 4(1) : 136-141.

[责任编辑 顾雪竹]