

纹图谱的意义。通过制备不同质量浓度的供试品溶液进行分析比较,结果供试品溶液小于 3% 生药量范围内,各共有峰的相对量较稳定,故确定供试品溶液的质量浓度为 2% 生药量。

按拟定的方法,测定了 26 批广东产陈皮的甲醇提取物,共标出 7 个共有峰,总共有峰峰面积的量在 80% 以上,可初步拟订为陈皮的甲醇提取物成分指标成分群,同时表明广东多个来源的陈皮均具有相类似的主要成分。13 批广陈皮均以 2、4、6 号峰为三强峰,7 个共有峰峰面积的相对量均较稳定,相似度高达 0.996~1.000,是广陈皮的最大的指纹图谱特

征。而 13 批其他品种陈皮,各批次共有峰的相对量差异较大,以 1、2、3 号峰所占比例相对增加,4、6 号所占比例相对减少为主要特征;以广陈皮共有模式为对照,相似度为 0.964~0.989,均小于 0.990,提示广陈皮 HPLC 指纹图谱共有模式鉴定商品陈皮是否为广陈皮,方法可行。

参考文献:

- [1] 中国药典[S].一部.2005.
- [2] 王玫馨,黄爱东,郑毅,等.广陈皮化学成分的比较(I 挥发油的成分研究)[J].中药材,1991,14(3):33-36.
- [3] 严寒静,房志坚,黄宁.中药陈皮挥发油的成分分析[J].广东药学,2001,11(1):17-18.

近红外光谱鉴别高丽参的研究

王钢力,田金改,聂黎行,梁锡猛*,林瑞超

(中国药品生物制品检定所,北京 100050)

摘要:目的 应用近红外光谱(NIRS)技术鉴别红参和高丽参。方法 收集中国红参、韩国高丽参及朝鲜高丽参的样品,采用近红外积分球漫反射法测定光谱图,用判别分析法对其进行定性鉴别。结果 近红外光谱法可正确鉴别中国红参和高丽参。结论 该方法快速、准确,可运用于高丽参药材的鉴别。

关键词:红参;高丽参;近红外光谱(NIRS);判别分析

中图分类号:R282.7

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2008)02-0277-04

红参是传统名贵药材,现市场上常见为中国红参、高丽参(朝鲜红参和韩国红参),历史上还有进口日本红参,但近年来未见进口。中国红参、高丽参均为同种植物,无本质区别,给产品检验工作带来一定的困难。韩国的高丽参由于其种植规范,加工技术独特,近年来深得消费者的喜爱,成为冬令滋补的佳品。由于价格昂贵,已有中国的企业邀请韩国的专业技术人员来到中国,采用中国人参为原料,按高丽参的加工工艺生产合资品牌的产品,如别直参、新开河参、东风灵参等。此外国内不少人纷纷效仿韩国的加工技术,采用国产人参蒸制,喷以人参露及香精,压制成将军肩,做成黄糙皮,其外表与高丽参近似,传统的人工经验鉴别方法不能适应现代检测工作的需要。

在以往的工作中,笔者也曾采用薄层色谱法、高效液相-蒸发光散射、高效液相-质谱联用、气相色谱等方法进行红参和高丽参的鉴别研究,但均未能成功。虽有报道采用 HPLC 指纹图谱的方法对红参质量进行评价^[1],结果虽然也能区分开中国红参和高

丽参,但该方法需要一系列的样品前处理过程,而且对于实验样本扩大后,该方法的适应性也未做进一步研究。近红外光谱技术就是一种近期发展起来的新型分析技术。近红外光谱(NIRS)其波长范围为 0.75~2.5 μm (波数范围为 13 330~4 000 cm^{-1}),该谱区主要是含氢基团(C—H, N—H, O—H)的倍频与合频的吸收,虽然信息量比紫外-可见光谱大,但是吸收强度弱,谱带宽,重叠严重,解析较难等,随着计算机和化学计量学的发展,该谱区得以广泛的运用。NIRS 吸收弱的特点也给分析带来了方便,即样品不需要稀释等预处理,可直接进行分析;而漫反射技术可直接测定固体样品,无须破坏样品及制样,操作简便,快速,是一种理想的质量控制和质量保证的方法^[2]。本实验采集到 200 多份高丽参和红参样品的近红外光谱图,通过对它们的近红外图谱比较研究,以期能为准确鉴别高丽参和中国红参提供可供借鉴的科学依据。

1 材料与方法

1.1 仪器及试药: Antaris 傅里叶变换近红外光谱仪(美国 Thermo Nicolet 公司), 积分球漫反射附件(配有软件包, Result 软件用于光谱的采集, TQ Analyst 软件用于光谱的处理和计算); FW 100 手提式高速万能粉碎机(天津市泰斯特仪器有限公司)、四号药典筛(浙江省上虞市沥海镇纱筛厂)。

本实验所用样品分别来自北京市药品检定所(以下简称北京药检所), 北京同仁堂股份有限公司(以下简称北京同仁堂), 中国药品生物制品检定所中药室(以下简称中检所中药室), 所有样品均经本所田金改副主任药师鉴定, 见表 1(246 号标识为朝鲜, 但鉴定特征不典型)。

1.2 NIR 光谱的采集: 将药材分别粉碎, 过四号筛, 装入石英样品杯中(装样高度 0.8~ 1 cm), 用近红外光谱仪积分球附件采集光谱。扫描的条件: 扫描范围 4 000~ 10 000 cm^{-1} , 扫描次数 80 次, 分辨率 8

cm^{-1} , 每份样品采集一张光谱, 图 1 为近红外光谱仪采集到的各种类型药材的原始光谱图分别经过求平均处理后的平均光谱图。

1.3 数据处理方法的确定: 由于市场上出售的红参

表 1 试验用样品

Table 1 Samples for test

编号	样品名	来源
1~ 59	国产红参	北京同仁堂
60~ 83	中外合资红参	广州市场购得
84~ 107	中外合资红参	北京市药检所
108~ 115	进口高丽参(朝鲜)	中检所中药室
116~ 134	进口高丽参(朝鲜)—阳德参	北京市药检所
135~ 152	进口高丽参(朝鲜)	中检所中药室
153~ 175	进口正官庄高丽参(韩国)	北京市药检所
176~ 193	进口农协高丽参(韩国)	中检所中药室
194~ 215	进口农兴学会高丽参(韩国)	中检所中药室
216~ 244	进口正官庄高丽参(韩国)	中检所中药室
245	中外合资红参	购自北京某药店
246	高丽参(朝鲜)	购自北京某药店

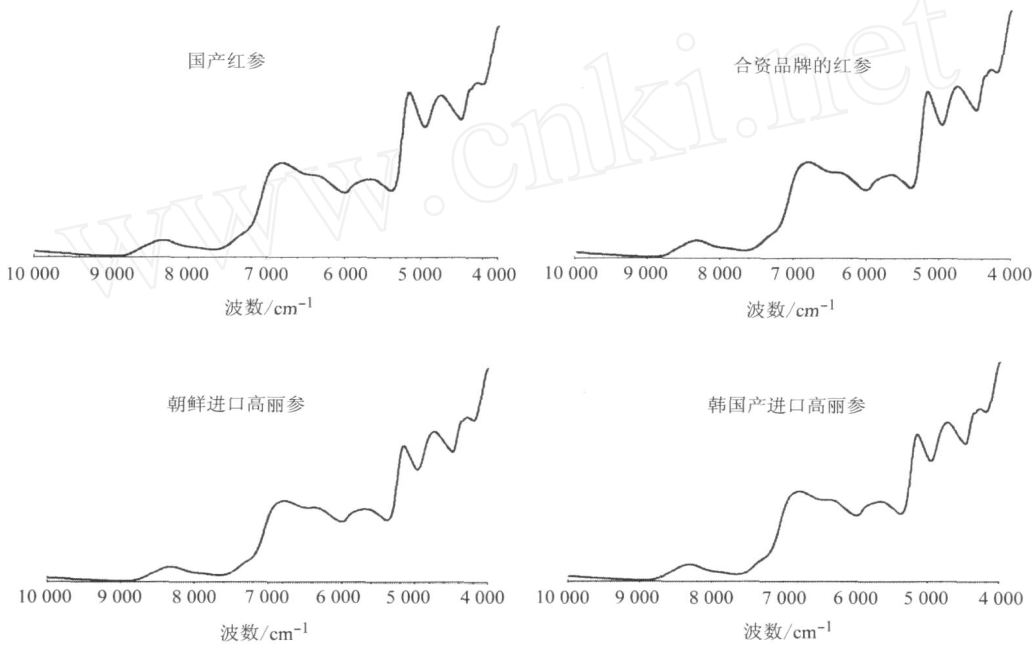


图 1 样品的近红外光谱图

Fig. 1 NIR Spectra of tested samples

主要以中国红参、合资品牌的红参、韩国红参、朝鲜红参为主, 为了能准确地对检测红参的具体类别进行判断, 笔者有选择性地建立了 3 个模型, 分别为: 1) 以采集到的 1~ 50, 60~ 80, 84~ 102, 108~ 145, 153~ 230 号近红外光谱图建立国产红参和进口高丽参区分比较的校正集模型; 2) 以采集到的 1~ 50, 60~ 80, 84~ 102 号近红外光谱图建立中国红参和合资品牌红参区分比较的校正集模型; 3) 以采集到的 108~ 145, 153~ 230 号近红外光谱图建立韩国高

丽参和朝鲜高丽参区分比较的校正集模型。其余采集到的 38 份近红外光谱作为验证集光谱来考察各个校正集模型的准确程度。

1.4 模型建立的方法确定

1.4.1 光谱预处理方法的选择: 取全光程范围内的近红外光谱经一阶导数(first derivative)、二阶导数(second derivative)、多元散射校正(multiplicative signal correction, MSC)等方法预处理后分别建立判别分析标准模型, 结果所建立的 3 个标准模型均

为用原始光谱经过多元校正(MSC)预处理后建立结果最佳。

1.4.2 主成分数的选择: 校正集模型的主成分数分别选择了 10、15、20、25 时分别建立判别分析模型, 结果显示, 国产和进口这个校正集模型主成分数选择 25, 本土和合资这个校正集模型主成分数选择 20, 韩国和朝鲜这个模型主成分数选择 15 建立的模型效果最佳。

1.4.3 校正模型参数的小结: 由以上结果可知, 用判别分析法(discriminant analysis), 取全光谱范围($4\ 000\sim 10\ 000\text{ cm}^{-1}$)的原始光谱经过多元校正(MSC), 以 25 为主成分数建立国产红参和进口高丽参校正集模型效果最佳。建立校正模型图, 见图 2。

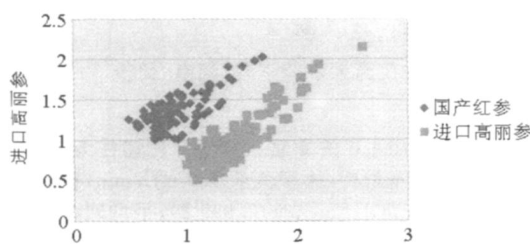


图 2 国产红参与进口高丽参的区分图

Fig. 2 Distinguishing chart of Chinese red ginseng and Korean ginseng

2 结果

2.1 模型的建立: 用判别分析法(discriminant analysis), 取全光谱范围($4\ 000\sim 10\ 000\text{ cm}^{-1}$)的原始光谱经过多元校正(MSC)以 20 为主成分数建立国产红参和合资品牌的红参校正集模型效果最佳。建立校正模型图, 见图 3。

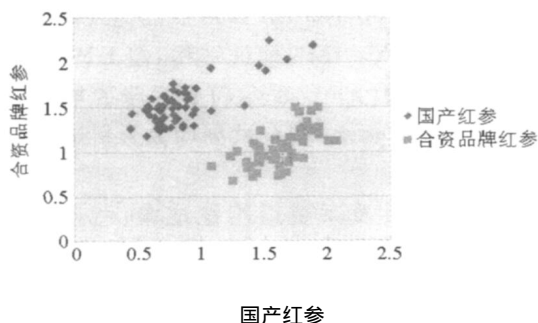


图 3 国产红参与合资品牌红参的区分图

Fig. 3 Distinguishing chart of Chinese red ginseng and ginseng from Sino-Korean joint-ventures

用判别分析法, 取全光谱范围($4\ 000\sim 10\ 000\text{ cm}^{-1}$)的原始光谱经过多元校正(MSC), 以 15 为主成分数建立韩国高丽红参和朝鲜高丽红参校正模型效果最佳。建立校正模型区分图, 见图 4。

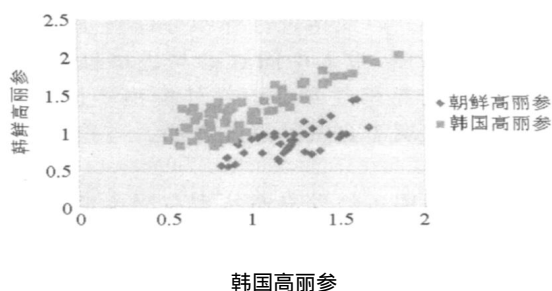


图 4 韩国产进口高丽参与朝鲜产进口高丽参的区分图

Fig. 4 Distinguishing chart of South Korean ginseng and North Korean ginseng

2.2 模型的验证: 选取了近红外光谱仪采集到的 51~59、81~83、103~107、146~152、231~244 号样品光谱作为验证集对优化后的 3 个校正集模型进行验证, 检验模型的预测能力。结果显示: 以上样品的判定类别与实际一致, 全部样品判断正确, 说明所建立的近红外光谱校正集模型对红参与高丽参, 国产红参与合资品牌的红参, 朝鲜高丽参与韩国高丽参的鉴别可行。

3 讨论

笔者曾采用近红外光谱技术光纤漫反射的方法区分中国红参和进口高丽红参, 但由于红参和高丽参的化学成分差别不大, 效果不太明显, 误判率较高, 所以不适合采用近红外光谱技术光纤漫反射的方法进行分类鉴别。因此选择了精度较高的积分球漫反射方法区分中国红参和进口高丽红参。

在采用积分球漫反射的方法区分中国红参和进口高丽红参时, 由于中国红参与进口高丽参两者的本身差异性实在太小, 为了达到最佳区分效果, 实验中对药材颗粒度、装样量、光谱分辨率、扫描次数、重复测定次数、谱区范围、光谱处理参数等进行了优化。经过优化处理后, 从区分图上看, 中国红参与进口高丽红参有明显的分界线。同样, 国产高丽参与中外合资品牌红参间的区别也非常的明显。而朝鲜产高丽参与韩国产高丽参在区分图中几乎没有明显的分界线, 分析原因, 是因为两者的植物来源和加工手段相近, 从化学成分的角度看两者是一样的。从两者采集到的 NIR 光谱上看, 各个样品的光谱图极为相似, 各样品的特征信息隐藏于光谱中, 很难从峰位、峰强、峰形加以直观鉴别, 但由于它们的植物来源和加工方法还是略有差别, 这种不同经过数学处理, 提取特征信息后, 近红外光谱技术还是可以准确地对他们进行鉴别。

在 246 号样品的检验过程中, 由于发现该样品作为朝鲜红参的性状鉴别特征不明显, 检验者对其

产地表示怀疑。后来用近红外积分球漫反射法测定其近红外光谱图, 带入中国红参与进口红参以及国产红参和合资品牌红参的近红外模型中进行分析, 确定这个样品属于合资品牌的产品。与检验者预先的判断一致。

本研究采用近红外光谱技术在红参类药材鉴别研究中的应用进行了尝试, 通过非入侵方式获得了药材的内在成分信息, 应用判别分析法进行分类, 结果准确可信。表明本方法适合用于红参高丽参药材

的分类, 能快速准确地鉴别高丽参, 显示了将近红外光谱技术应用于中药鉴别分析及产地判别的良好前景。但由于受实验的样本数量和时间的限制, 仍有大量的模型验证和检验工作等待完成。

参考文献:

- [1] 张 聪, 王智华, 金德庄. 中国红参与高丽红参的指纹谱 (HPLC-FPS) 比较研究 [J]. 中成药, 2001, 23(3): 160-163.
- [2] Woo Y A, Kim H J, Cho J H. Identification of herbal medicines using pattern recognition techniques with near-infrared reflectance spectra [J]. *M icrochem J*, 1999, 63: 61-70.

HPLC 法测定半枝莲中二萜类生物碱 scutebarbatine B

涂琪顺^{1,2}, 蔡光明^{1*}, 何 群², 岳鹏飞¹, 鄢 丹¹, 杜 群^{1,2}

(1. 中国人民解放军第 302 医院 全军中药研究所, 北京 100039; 2. 湖南中医药大学药学院, 湖南 长沙 410002)

摘 要: 目的 建立 HPLC 法测定半枝莲药材中二萜类生物碱 scutebarbatine B 的方法。方法 色谱柱为 YMC Japan J sphere ODS-H80 (150 mm × 4.6 mm, 5 μm), 以甲醇-水 (70 : 30) 为流动相, 体积流量 1.0 mL/min, 检测波长 264 nm。结果 二萜类生物碱 scutebarbatine B 的线性范围是 0.021 2~ 0.212 μg ($r=0.9992$); 平均回收率为 100.69%; RSD 为 1.82%。结论 该定量分析方法简便快速, 稳定可靠, 重现性好, 回收率高, 可用于半枝莲药材的质量控制与检验。

关键词: 半枝莲; scutebarbatine B; HPLC

中图分类号: R 282.6; R 286.02

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2008)02-0280-03

半枝莲为唇形科黄芩属植物半枝莲 *Scutellaria barbata* D. Don 的干燥全草。其主要生物活性表现在抗肿瘤, 抑菌, 抗病毒和免疫调节等方面^[1-3]。《中国药典》2005 年版中半枝莲药材虽有总黄酮及黄酮类成分的定量控制标准, 但现代药理研究认为, 二萜类生物碱成分具有抗肿瘤、抗病毒等作用^[4,5], 系该药材中另一类重要的有效成分。曾报道了半枝莲中二萜类生物碱 scutebarbatine B 的分离和鉴定^[6]。本研究采用 HPLC 法测定半枝莲中二萜类生物碱 scutebarbatine B, 并进行了方法学考察, 为进一步开发与研究半枝莲这一药用植物资源提供可行的定量分析方法。

1 仪器与试剂

Agilent 1100 高效液相色谱仪 (G1311A 四元泵, G1322A 脱气机, G1315B DAD 检测器, HP chem station 化学色谱工作站) (美国安捷伦公司), AL 204 mettler Toledo 分析天平 (瑞士), 色谱柱 (YMC Japan J sphere ODS-H80 150 mm × 4.6

mm, 5 μm)。

半枝莲分别购自北京绿野药材有限公司、河南省确山县中药材收购站、安徽省临泉县药材供应站、湖北省枣阳市枣南地产药材购销部、湖北省新州县中药材公司, 经解放军 302 医院肖小河研究员鉴定为唇形科黄芩属植物半枝莲 *S. barbata* D. Don 的干燥全草。scutebarbatine B 对照品为外购, 经 UV、IR、¹H-NMR、¹³C-NMR 确证结构, 经 HPLC 归一化法测定质量分数大于 98%, 符合定量要求。甲醇为色谱纯, 水为重蒸水, 其余试剂均为分析纯。

2 方法与结果

2.1 色谱条件及系统适用性试验: 色谱柱: YMC Japan J sphere ODS-H80 (150 mm × 4.6 mm, 5 μm); 流动相: 甲醇-水 (70 : 30); 检测波长: 264 nm; 体积流量 1 mL/min; 柱温: 室温 (30)。理论塔板数按 scutebarbatine B 峰计算, 不低于 4 000。

2.2 对照品溶液的制备: 精密称取 scutebarbatine B 对照品 13.25 mg, 置 25 mL 量瓶中, 加甲醇 10

收稿日期: 2007-05-30

作者简介: 涂琪顺 (1983-), 男, 湖南长沙人, 硕士, 研究方向为中药制剂。Tel: (010) 66933324 E-mail: tuqishun@163.com

* 通讯作者 蔡光明 Tel: (010) 66933323 E-mail: cgm1004@vip.sina.com