

## 党参生品及不同米炒党参UPLC指纹图谱比较研究

王梅<sup>1,2</sup>, 王越欣<sup>2</sup>, 李媛媛<sup>2</sup>, 武英茹<sup>1,2</sup>, 李宁<sup>2</sup>, 荆然<sup>2</sup>, 郝旭亮<sup>3</sup>, 倪艳<sup>2\*</sup>

1. 山西中医药大学, 山西 太原 030619

2. 山西省中医药研究院, 山西 太原 030012

3. 山西中医药大学附属医院, 山西 太原 030024

**摘要:** 目的 比较小米和小米炒制党参 *Codonopsis Radix* 前后的指纹图谱差异。方法 采用超高效液相色谱 (UPLC) 法, 色谱柱为 Agilent Poroshell SB-C<sub>18</sub>, 流动相为乙腈-0.15% 冰醋酸水 (梯度洗脱), 体积流量为 0.3 mL/min, 检测波长为 267 nm, 柱温为 30 °C, 进样量为 1 μL。以党参炔苷为参照, 建立生党参、小米炒党参、大米炒党参 (各 9 批) 的 UPLC 指纹图谱; 运用《中药指纹图谱相似度评价系统 (2012 版)》进行相似度评价及共有峰指认; 运用 SPSS 20.0 软件进行聚类分析; 使用数据统计软件 SPSS 20.0 与 SIMCA 14.1 进行主成分分析。UPLC 法检测大米炒党参、小米炒党参、生党参各 9 批饮片片 5-羟甲基糠醛 (5-HMF) 和党参炔苷含量。**结果** 9 批党参生品的 UPLC 指纹图谱有 6 个共有峰, 小米炒党参和小米炒党参分别均有 10 个共有峰, 相似度均大于 0.90; 指认了 5-HMF、党参炔苷 2 个共有峰, 党参“米”炒后 UPLC 指纹图谱共有峰特征明显, 小米炒党参和小米炒党参的 UPLC 指纹图谱未见明显差异。聚类分析和主成分分析结果一致, 9 批党参生品聚为一类, 而小米炒党参和小米炒党参聚为另一类。与生党参比较, 大米炒党参和小米炒党参中 5-HMF 含量均显著升高 ( $P < 0.01$ ), 3 种饮片党参炔苷含量无明显差异。**结论** 成功建立了党参生品及小米炒党参、大米炒党参的 UPLC 指纹图谱, 不同炮制辅料对米炒党参中化学成分的影响趋势相同, 但程度不同。

**关键词:** 米炒党参; 超高效液相色谱法; 指纹图谱; 党参炔苷; 5-羟甲基糠醛

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 1674-6376 (2021) 06-1240-07

DOI: 10.7501/j.issn.1674-6376.2021.06.015

## Comparative study on UPLC fingerprints of *Codonopsis Radix* raw products and different rice fried *Codonopsis Radix*

WANG Mei<sup>1,2</sup>, WANG Yuexin<sup>2</sup>, LI Yuanyuan<sup>2</sup>, WU Yingru<sup>1,2</sup>, LI Ning<sup>2</sup>, JING Ran<sup>2</sup>, HAO Xuliang<sup>3</sup>, NI Yan<sup>2</sup>

1. Shanxi University of Traditional Chinese Medicine, Taiyuan 030619, China

2. Shanxi Academy of Chinese Medicine, Taiyuan 030012, China

3. Affiliated Hospital of Shanxi University of Traditional Chinese Medicine, Taiyuan 030024, China

**Abstract: Objective** To compare the difference of fingerprints between millet and rice before and after processing *Codonopsis Radix*. **Method** Ultra-high performance liquid chromatography (UPLC) method was used, the column was Agilent Poroshell SB-C<sub>18</sub>, the mobile phase was acetonitrile-0.15% glacial acetic acid water (gradient elution), the flow rate was 0.3 mL/min, and the detection wavelength was 267 nm. The column temperature was 30 °C, and the injection volume was 1 μL. Use Lobetyolin as a reference to establish UPLC fingerprints for *Codonopsis Radix*, Millet Fried *Codonopsis Radix*, and Rice Fried *Codonopsis Radix* (9 batches each); use "Chinese Medicine Fingerprint Similarity Evaluation System (2012 Edition)" for similarity evaluation and common peak identification; Use SPSS 20.0 software for cluster analysis. SPSS 20.0 and SIMCA 14.1 were used for principal component analysis. The contents of 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) and dangshen alkyoside in 9 batches of *Codonopsis Radix* raw products, millet-fried *Codonopsis Radix* and rice-fried *Codonopsis Radix* were detected by UPLC. **Results** The UPLC fingerprints of 9 batches of *Codonopsis Radix* raw products had six common peaks. Millet-fried *Codonopsis Radix* and rice-fried *Codonopsis Radix* have 10

收稿日期: 2021-01-22

基金项目: 山西省中医药中老年健康产业技术创新联盟项目 (JKCY201904); 山西中医药大学学科建设项目 (1008Z4); 2020 年山西中医药大学校级研究生创新项目 (2020CX039); 2020 年度山西省研究生教育创新项目 (2020SY460); 山西中医药大学中药与食品工程学院中药药理与毒理研究学科建设项目 (1008Z4)

第一作者: 王梅 (1995—), 女, 在读硕士, 从事中药制剂与质量控制分析研究。Tel: 18003459080 E-mail: 896462730@qq.com

\*通信作者: 倪艳, 硕士生导师, 主任药师, 从事中药化学及药效物质基础研究。Tel: (0351)4668016 E-mail: niyan\_01@hotmail.com

common peaks respectively, and the similarity was greater than 0.90. Two common peak of *Codonopsis Radix* is identified. The common peak characteristics of UPLC fingerprints after "mi" fried are obvious, but there is no significant difference in UPLC fingerprints of millet fried *Codonopsis Radix* and rice fried *Codonopsis Radix*. The cluster analysis results showed that the 9 batches of *Codonopsis Radix* were clustered into one category, while the millet-fried *Codonopsis Radix* and rice-fried *Codonopsis Radix* clustered into another category. Compared with *Codonopsis Radix* raw products, the content of 5-HMF in millet fried *Codonopsis Radix* and rice fried *Codonopsis Radix* was significantly increased ( $P < 0.01$ ), and there was no significant difference in the content of alkynoside among the three pieces. **Conclusion** The UPLC fingerprints of *Codonopsis Radix* raw products, millet-fried *Codonopsis Radix*, and rice-fried *Codonopsis Radix* have been successfully established. Different processing accessories have the same influence on the chemical components of rice-fried *Codonopsis Radix*, but to different degrees.

**Key words:** rice fried *Codonopsis Radix*; UPLC; fingerprint; lobetyolin; 5-HMF

党参是常用补益类中药,具有健脾益肺、养血生津之功,米炒党参是党参的常用炮制品,也被纳入《中国药典》2020年版中<sup>[1]</sup>。党参及“米”炒党参的化学成分主要包括多糖类、炔苷类等。现代药理研究表明,党参可调节机体免疫力、保护胃肠道黏膜、促进造血机能、调节血糖、抗疲劳等<sup>[2-3]</sup>,经米炒后,能增强机体免疫力和胃肠道保护功能<sup>[4-5]</sup>。通过查阅古籍、文献及各地炮制规范中对米炒党参的记载,发现最早米炒法使用的“米”是小米,而目前米炒党参则多以大米为炮制辅料。小米和大米在性味上并不相同,小米性凉,味甘、咸<sup>[8]</sup>,而大米性平,味甘<sup>[7]</sup>。因此推测党参经过小米炒制与大米炒制后的化学成分可能不尽相同。

指纹图谱作为一种体现中药化学成分整体特征的质量评价方法,对药材的全面控制具有重要作用<sup>[9]</sup>。本研究通过建立党参生品及2种炮制品的超高效液相色谱(UPLC)指纹图谱,应用化学模式识别方法比较3者的差异性,并测定3者中5-羟甲基糠醛(5-HMF)和党参炔苷含量,以期为党参生品及其炮制品的质量控制及综合评价提供参考。

## 1 材料

### 1.1 仪器

Agilent 1290 infinity II 高效液相色谱仪、Agilent G4212A DAD 检测器、ChemStation 色谱数据工作站(美国 Agilent 公司); Agilent Poroshell SB-C<sub>18</sub> 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 2.7 μm); UltiMate 3 000 HPLC(赛默飞世尔科技有限公司); 依利特 Diamonsil C<sub>18</sub>(2) 色谱柱(250 mm×4.6 mm, 5 μm)(大连依利特有限责任公司); LC-300B 型数控超声波清洗仪(山东济宁鲁超超声设备有限公司, 功率 300 W, 频率 25 kHz); SE402F 型电子分析天平(奥豪斯仪器上海有限公司)。

### 1.2 药品与主要试剂

党参炔苷对照品(中国食品药品检定研究院,

批号 97L2-H5VH, 质量分数 99.45%); 5-HMF 对照品(成都埃法生物科技有限公司, 批号 AF7120722, 质量分数 99.45%); 乙腈(色谱纯, 西陇科学股份有限公司); 甲醇(西陇科学股份有限公司); 乙酸(北京试剂有限公司); 水为超纯水。9 批党参药材分别购自山西、甘肃、四川, 经山西省中医药研究院倪艳教授鉴定分别为桔梗科植物党参 *Codonopsis pilosula* (Franch.) Nannf.、素花党参 *pilosula* Nannf. var. *modesta* (Nannf.) L. T. Shen 和川党参 *tangshen* Oliv. 的干燥根。9 批药材来源信息见表 1。

表 1 9 批药材来源信息

Table 1 Sources information of nine batches of samples

编号	种	产地	批号
Y1	党参	山西长治	20180928
Y2	党参	山西长治	20180928
Y3	党参	山西长治	20180928
Y4	素花党参	甘肃定西	20191216
Y5	素花党参	甘肃定西	20191216
Y6	素花党参	甘肃定西	20191216
Y7	川党参	四川广元	20191228
Y8	川党参	四川广元	20191228
Y9	川党参	四川广元	20191228

## 2 方法与结果

### 2.1 样品炮制

**2.1.1 生党参** 取党参药材,按《中国药典》2020年版一部党参项下“党参”炮制方法<sup>[1]</sup>,除去杂质,洗净,润透,切厚片,干燥,得党参生品饮片(编号 S1~S9)。

**2.1.2 “米”炒党参** 取党参生品饮片,参考《中国药典》2020年版一部党参项下“米炒党参”炮制方法<sup>[1]</sup>和陈江鹏等<sup>[10]</sup>的研究结果,取党参片,照炒法(通则 0213)用小米/大米拌炒至表面深黄色,取出,筛去小米/大米,放凉。每 100 kg 党参片,用小米/大米 20 kg,分别得小米炒党参饮片(编号 X1~

X9)、大米炒党参饮片(编号D1~D9)。

## 2.2 对照品溶液的制备

精密称取党参炔苷对照品适量,以甲醇溶解,得到质量浓度为0.05 mg/mL的对照品溶液。精密称取5-HMF对照品适量,以甲醇溶解,得到质量浓度为0.1 mg/mL的对照品溶液。

## 2.3 供试品溶液的制备<sup>[10]</sup>

取饮片样品,粉碎,过四号筛,取粉末约1 g,精密称定,置具塞锥形瓶中,精密加入甲醇25 mL,超声30 min,静置至室温,滤过,滤液蒸干,加甲醇定容至10 mL,临用前用0.22 μm微孔滤膜过滤,即得。

## 2.4 色谱条件<sup>[11]</sup>

Agilent Poroshell SB-C<sub>18</sub> 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 2.7 μm);流动相:乙腈(A)-0.15%醋酸水(B),梯度洗脱(0~5 min, 2% A; 5~15 min, 2%→15% A; 15~40 min, 15%→35% A; 40~45 min, 35%→70% A; 45~47 min, 70%→100% A; 47~52 min, 100% A; 52~55 min, 100%→2% A);体积流量0.3 mL/min;柱温30℃;检测波长267 nm;进样量1 μL。

## 2.5 UPLC 指纹图谱的建立

**2.5.1 精密度试验** 取“2.3”项下一份供试品溶液(编号X1)适量,按“2.4”项下色谱条件连续进样6次进行测定,记录色谱图。以党参炔苷峰为参照,计算各共有峰的相对保留时间和相对峰面积。各共有峰相对保留时间和相对峰面积的RSD均小于1.0%(n=6),表明仪器精密度良好。

**2.5.2 重复性试验** 取饮片样品(编号X1)粉碎,过40目筛,取粉末适量,共6份,分别按“2.3”项下方法制备供试品溶液,再按“2.4”项下色谱条件进样测定,记录色谱图。以党参炔苷峰为参照,计算各共有峰的相对保留时间和相对峰面积。各共有峰相对保留时间和相对峰面积的RSD均小于1.0%(n=6),表明本方法重复性良好。

**2.5.3 稳定性试验** 取“2.3”项下一份供试品溶液(编号X1)适量,分别于室温下放置0、2、4、6、8、12 h,按“2.4”项下色谱条件进行测定,记录色谱图。以党参炔苷峰为参照,计算各共有峰的相对保留时间和相对峰面积。各共有峰相对保留时间和相对峰面积的RSD均小于1.9%(n=6),表明供试品溶液于室温下放置12 h内稳定性良好。

## 2.6 UPLC 指纹图谱的生成及相似度评价

分别取9批党参生品饮片和9批小米炒党参饮片、9批大米炒党参饮片,按“2.3”项下方法制备供试品溶液,再按“2.4”项下色谱条件进样测定,记录色

谱图。将图谱导入《中药色谱指纹图谱相似度评价系统(2012版)》,分别以S6、X6、D6样品的指纹图谱为参照图谱,通过多点校正进行保留时间校正并进行全峰匹配,生成叠加指纹图谱,采用平均数法生成共有模式图(对照特征图谱为R1、R2、R3),见图1。

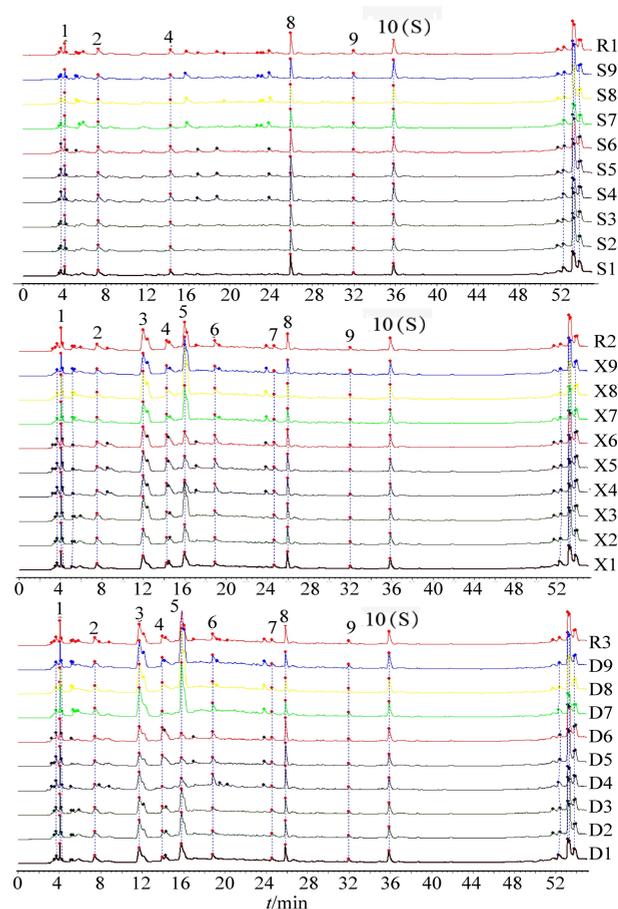


图1 9批党参生品、小米炒党参、大米炒党参的UPLC叠加指纹图谱

Fig. 1 UPLC overlay fingerprints of nine batches of *Codonopsis Radix*, millet fried *Codonopsis Radix*, and rice fried *Codonopsis Radix*

由图1可见,各共有峰较稳定,具有指纹图谱特征性,可初步认定为党参生品与其炮制品的指标成分群。党参生品、小米炒党参和小米炒党参的UPLC叠加指纹图谱中,分别有共有峰6、10、10个;通过与对照品溶液进行比对,指认了其中2个成分,即5号色谱峰为5-HMF,10号色谱峰为党参炔苷,由于党参炔苷峰分离效果好、出峰稳定,故以其保留时间和峰面积作为参照(S)。共有峰对照品归属色谱图见图2。

以共有模式作为对照图谱,将9批党参和9批小米炒党参、9批大米炒党参分别进行相似度评价。所有批次样品的相似度均大于0.90,

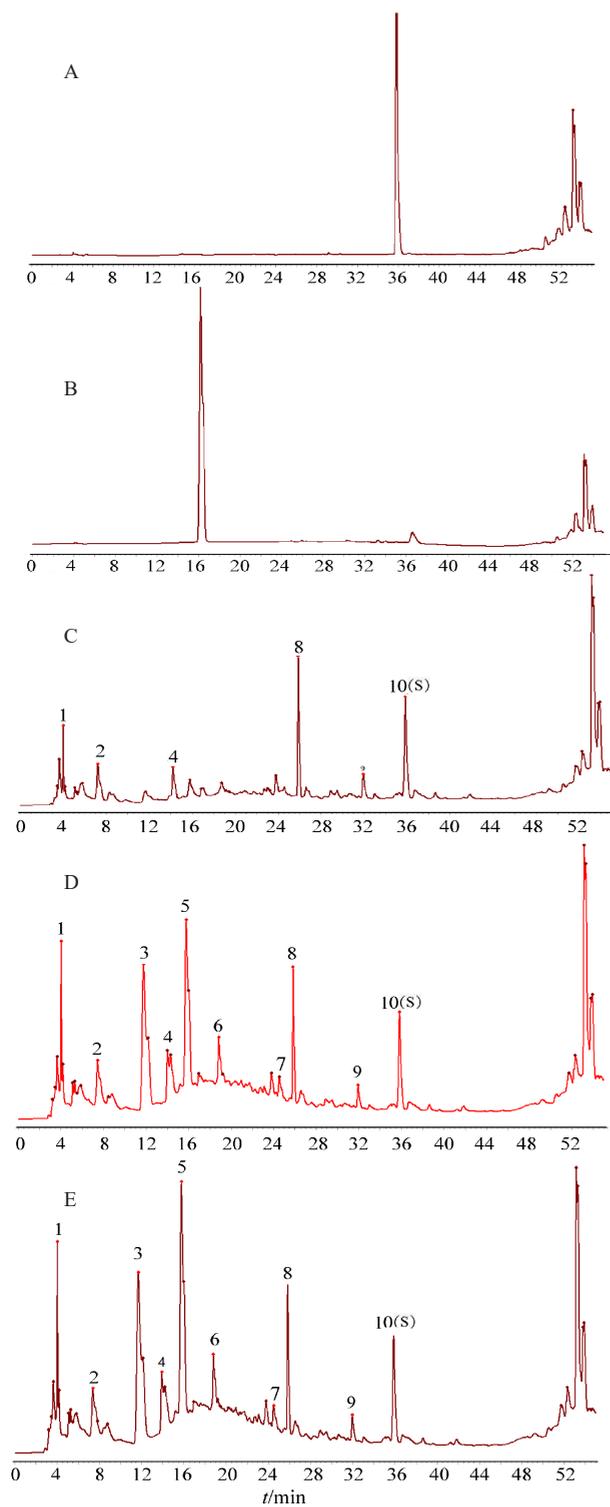


图2 党参炔苷对照品溶液(A)、5-HMF对照品溶液(B)、党参生品R1(C)、小米炒党参R2(D)、大米炒党参R3(E)色谱图  
 Fig. 2 Codonopsis codonopsiside reference solution (A), 5-HMF reference solution (B), raw Codonopsis codonopsis R1 (C), millet fried Codonopsis R2 (D), rice fried Codonopsis codonopsis R3 (E) chromatogram

表明党参生品与其炮制品的化学成分一致性较好,见表2。

表2 相似度评价结果

Table 2 Results of similarity evaluation

党参生品		小米炒党参		大米炒党参	
编号	相似度	编号	相似度	编号	相似度
S1	0.930	X1	0.937	D1	0.955
S2	0.980	X2	0.968	D2	0.984
S3	0.981	X3	0.98	D3	0.966
S4	0.947	X4	0.956	D4	0.914
S5	0.988	X5	0.932	D5	0.903
S6	0.986	X6	0.928	D6	0.911
S7	0.943	X7	0.977	D7	0.929
S8	0.977	X8	0.948	D8	0.940
S9	0.968	X9	0.965	D9	0.955

### 2.7 指纹图谱的化学计量学分析

2.7.1 聚类分析 以各共有峰的峰面积为原始数据,运用SPSS 20.0软件,采用组间平均数联结法,以夹角余弦作为样品相似度的距离公式,对9批党参和9批小米炒党参、9批大米炒党参进行系统聚类。结果,S1~S9党参生品样品聚为一类,X1~X9小米炒党参样品和D1~D9大米炒党参样品聚为一类,提示党参生品经过“米”炒后化学成分种类和含量有变化,小米炒党参与大米炒党参两者相比整体上无明显差异。见图3。

2.7.2 主成分分析 使用数据统计软件SSPS 20.0与SIMCA 14.1对9批党参生品、小米炒党参、大米

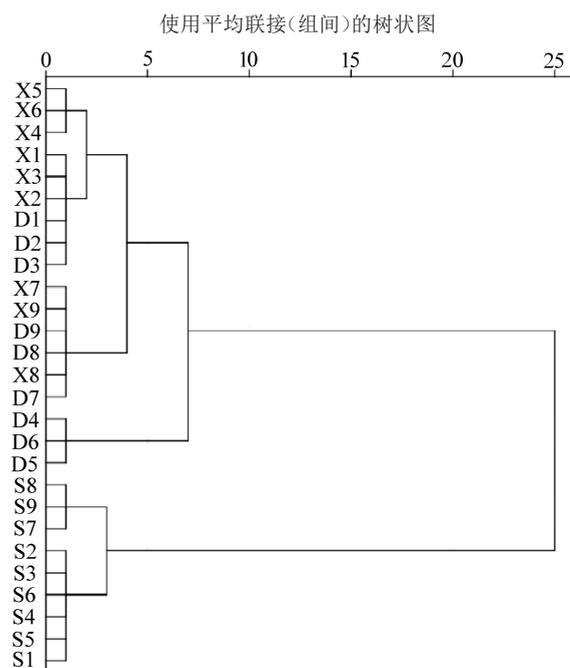


图3 聚类分析

Fig. 3 Cluster analysis

炒党参样品测定的峰面积数据进行了主成分分析,将处理后的数据绘制散点图,见图4。

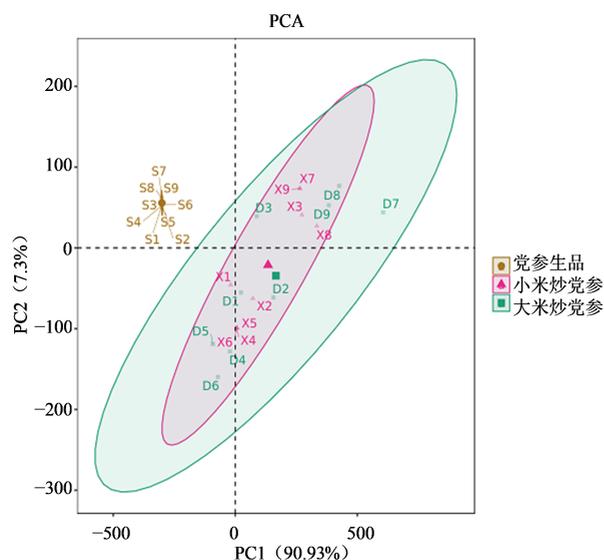


图4 主成分分析

Fig. 4 Principal component analysis

结果显示,总体上来讲,生党参经小米或大米炒制后化学成分发生了变化,而小米炒党参与大米炒党参差异不大,与聚类分析结果显示一致。

## 2.8 5-HMF含量测定<sup>[4]</sup>

**2.8.1 色谱条件** 色谱柱Diamonsil C<sub>18</sub>(2)(250 mm×4.6 mm, 5 μm),流动相乙腈-水(5:95),体积流量为1.0 mL/min,柱温30 °C,进样量10 μL,检测波长284 nm。

**2.8.2 对照品溶液的制备** 精密称取5-HMF对照品6.1 mg于5 mL量瓶中,加甲醇定容,摇匀。精密移取1 mL定容至10 mL量瓶中配成质量浓度为0.12 mg/mL对照品溶液,0.45 μm滤过,备用。

**2.8.3 供试品溶液制备** 取过4号筛的生党参、小米炒党参、大米炒党参粉末各2 g,精密称定,分别置于50 mL具塞锥形瓶中,精密加入甲醇20 mL,称质量。超声30 min,冷至室温,补足失质量,0.45 μm微孔滤膜滤过,备用。

## 2.8.4 方法学考察

(1)线性关系考察 精密吸取对照品溶液1、2、5、10、15、20 μL按照“2.8.1”项下方法测定,并记录5-HMF对照品的峰面积,以5-HMF的浓度为横坐标、峰面积为纵坐标绘制标准曲线。结果表明,标准曲线的线性回归方程为 $Y=209.74X-0.1146$ , $r=0.9998$ ,线性范围为0.012~0.240 mg/mL。

(2)精密度试验 取5-HMF对照品溶液,按“2.8.1”项下色谱条件连续进样6次进行测定,记

录5-HMF色谱峰峰面积,并计算峰面积RSD值,RSD为0.78%,表明仪器精密度良好。

(3)重复性试验 精密称取小米炒党参粉末(编号X1)6份,按“2.8.3”项下方法制备供试品溶液,再按“2.8.1”项下色谱条件进样测定,记录5-HMF色谱峰峰面积,计算X1供试品平均质量浓度为0.292 2 mg/g,其RSD为1.91%,方法重复性良好。

(4)稳定性试验 取小米炒党参供试品溶液(编号X1),于室温下放置0、2、4、6、8、12 h按“2.8.1”项下色谱条件进行测定,记录样品12 h内5-HMF色谱峰面积,计算峰面积的RSD值。峰面积的RSD为2.52%,表明供试品溶液于室温下放置12 h内稳定性良好。

**2.8.5 样品测定** 应用建立的UPLC法检测大米炒党参、小米炒党参、生党参各9批饮片5-HMF含量,采用SPSS 20.0软件中单因素方差分析方法进行统计学分析,结果显示,与生党参比较,大米炒党参和小米炒党参中5-HMF含量均显著升高( $P<0.01$ );小米炒党参与大米炒党参5-HMF含量无显著差异。3种炮制品5-HMF含量由大到小依次为:大米炒党参>小米炒党参>生党参。结果见表3。

表3 不同党参炮制品5-HMF含量( $\bar{x}\pm s, n=9$ )

Table 3 5-HMF content of different processed products of *Codonopsis pilosula* ( $\bar{x}\pm s, n=9$ )

炮制品	5-HMF/(mg·g <sup>-1</sup> )
生党参	0.017 1±0.011 9
小米炒党参	1.531 3±1.020 4**
大米炒党参	2.438 4±1.803 9**

与生党参比较:\*\* $P<0.01$

\*\* $P<0.01$  vs *Codonopsis Radix*

## 2.9 党参炔苷含量测定<sup>[12]</sup>

**2.9.1 色谱条件** Diamonsil C<sub>18</sub>(2)(250 mm×4.6 mm, 5 μm)色谱柱,流动相乙腈-水(27:73),体积流量1.0 mL/min,柱温25 °C,进样量10 μL,检测波长267 nm。

**2.9.2 对照品溶液制备** 精密称取党参炔苷对照品1.10 mg于10 mL容量瓶中,加甲醇定容,摇匀,配成质量浓度为0.11 mg/mL对照品溶液,0.45 μm微孔滤膜滤过,备用。

**2.9.3 供试品溶液制备** 取过4号筛的生党参、小米炒党参、大米炒党参粉末各2 g,精密称定,分别置于50 mL具塞锥形瓶中,精密加入甲醇20 mL,称质量。超声30 min,冷至室温,补足失质量,0.45 μm微

孔滤膜滤过,备用。

#### 2.9.4 方法学考察

(1)线性关系考察 精密吸取对照品溶液1、2、5、10、15、20  $\mu\text{L}$ 按照“2.9.1”项下方法测定,并记录党参炔苷对照品的峰面积,以党参炔苷的质量浓度为横坐标、峰面积为纵坐标绘制标准曲线。标准曲线的线性回归方程为 $Y=14\ 884 X+9.001\ 7$ , $r=1$ ,线性范围为0.011~0.220 mg/mL。

(2)精密度试验 取党参炔苷对照品溶液,按“2.9.1”项下色谱条件连续进样6次,记录峰面积,并计算峰面积RSD值,RSD为1.45%,表明仪器精密度良好。

(3)重复性试验 精密称取小米炒党参粉末(编号X1)6份,按“2.9.3”项下方法制备供试品溶液,再按“2.9.1”项下色谱条件进样测定,记录党参炔苷色谱峰峰面积,计算X1供试品党参炔苷平均质量浓度为0.299 4 mg/g,RSD为0.49%,方法重复性良好。

(4)稳定性试验 取小米炒党参供试品溶液(编号X1),于室温下放置0、2、4、6、8、12 h按“2.9.1”项下色谱条件进行测定,记录样品12 h内党参炔苷色谱峰面积,计算峰面积的RSD值。RSD为2.87%,表明供试品溶液于室温下放置12 h内稳定性良好。

2.9.5 样品测定 应用建立的UPLC法检测大米炒党参、小米炒党参、生党参各9批饮片中药参炔苷含量,采用SPSS 20.0软件中单因素方差分析法进行统计学分析。结果显示,生党参、小米炒党参、大米炒党参中党参炔苷含量均无显著差异。含量由大到小依次为:小米炒党参>大米炒党参>生党参。结果见表4。

表4 不同党参炮制品党参炔苷含量( $\bar{x}\pm s$ , $n=9$ )  
Table 4 Lobetyolin content of of different processed products of *Codonopsis pilosula*( $\bar{x}\pm s$ , $n=9$ )

炮制品	党参炔苷/( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )
生党参	0.28±0.05
小米炒党参	0.31±0.05
大米炒党参	0.28±0.04

### 3 讨论

本研究分别考察了不同孔径大小的色谱柱,乙腈-水、甲醇-水、乙腈-0.1%磷酸水、乙腈-0.15%冰醋酸水4种流动相系统,210、220、267、284 nm检测波

长等色谱条件,经比较发现Agilent Poroshell SB-C<sub>18</sub>色谱柱(100 mm×2.1 mm, 2.7  $\mu\text{m}$ )、乙腈-0.15%冰醋酸水(梯度洗脱)和检测波长为267 nm的分离效果较好、峰形更佳,故确定其为最终的色谱条件。

多数文献研究及临床应用表明,党参生品经“米”炒后健脾功能增强。党参炮制前后功效的差异,说明炮制后“米”炒党参所含化学成分发生了改变。中药炮制后的变化主要体现在成分含量及种类的变化上,《中国药典》2020年版一部“党参”项下仅用党参炔苷作为对照品溶液对党参及米炒党参进行了薄层鉴别,未说明含量测定项,这对控制党参米炒前后的质量有一定局限性;另外,《中国药典》2020年版和各地炮制规范对米炒党参用米种类说法不一。为此,本研究建立了鉴别、评价党参生品和小米炒党参、大米炒党参的UPLC指纹图谱,其相似度评价结果显示,9批党参生品及2种炮制品饮片的指纹图谱的相似度均大于0.90,说明各炮制品化学成分稳定,一致性较好。通过聚类分析和主成分分析可以将党参生品分为1类,小米炒党参和小米炒党参分为1类。生品炮制前后的指纹图谱比较未发现有新成分产生,但从各共有峰峰面积发现,与党参生品相比,小米炒党参和小米炒党参色谱峰3、5、6、7的峰面积显著增加,由于生品中这4种成分峰面积较小,未被检测到,故在党参生品色谱峰上没有标识;色谱峰1、4的峰面积有所增加,且党参生品中也含有该成分;色谱峰8的峰面积炒制后均降低;色谱峰2、9、10炒制前后峰面积基本一致。与小米炒党参指纹图谱比较,大米炒党参除色谱峰6、7峰面积基本一致外,其余色谱峰峰面积均相对较大。由于除色谱峰5为5-HMF、色谱峰10为党参炔苷外,剩余色谱峰未能够指认。故对这2种成分进行含量测定,结果发现党参经“米”炒后,5-HMF含量显著升高,小米炒党参和小米炒党参两者相比无显著性差异;生党参及不同米炒党参三者之间党参炔苷含量无显著性差异。但未知的峰面积变化较大的各色谱峰之间是否存在转化关系则需要采用液质联用等技术对各色谱峰进行指认分析。

另外,与生党参色谱图相比,经过米炒后,炮制品色谱图中14~24 min时间段内的色谱峰包尾现象明显,从而导致基线不平,这可能是由于这个时间段内的色谱峰经炒制后峰面积明显增加而引起的。但色谱峰峰面积显著增加是否是由炮制辅料小米或大米引入导致及对党参的影响等炮制机理

相关问题还需深入研究和探讨。党参生品、小米炒党参和小米炒党参炮制前后化学成分的变化对药理作用的影响尚需进一步开展药效学实验,对炮制前后的药效学差异尤其是不同米炒后的党参药效学的不同进行研究,以更明确知道临床合理用药,完善小米炒党参炮制规范。

本研究建立了党参生品及其小米炒党参、小米炒党参炮制品的UPLC指纹图谱,该方法稳定、简便、快速,结合相似度评价、聚类分析,可用于党参生品及炮制品的质量评价。

**利益冲突** 所有作者均声明不存在利益冲突

#### 参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2020. Pharmacopoeia of the People's Republic of China [S]. Volume I. 2020.
- [2] Liu W, Lv X, Huang W, et al. Characterization and hypoglycemic effect of a neutral polysaccharide extracted from the residue of *Codonopsis pilosula* [J]. Carbohydr Polym, 2018, 197: 215-226.
- [3] 黄圆圆, 张元, 康利平, 等. 党参属植物化学成分及药理活性研究进展 [J]. 中草药, 2018, 49(1): 239-250. Hang Y Y, Zhang Y, Kang L P, et al. Research progress on chemical constituents and pharmacological activities of *Codonopsis* [J]. Chin Tradit Herb Drugs, 2018, 49(1): 239-250.
- [4] 邹利, 邱炳勋, 刘珂, 等. 党参米炒前后党参多糖与5-羟甲基糠醛的变化及其对胃肠平滑肌运动的影响 [J]. 中草药, 2017, 48(1): 149-154. Zou L, Qiu B X, Liu K, et al. Changes of *Codonopsis pilosula* polysaccharide and 5-hydroxymethylfurfural before and after stir frying with rice and their effects on gastrointestinal smooth muscle movement [J]. Chin Tradit Herb Drugs, 2017, 48(1): 149-154.
- [5] 刘佳, 杨显朝, 刘娟. 党参炮制品对脾虚家兔胃肠激素、免疫功能及环核苷酸水平的影响 [J]. 中国兽医学报, 2020, 40(3): 620-624, 659. Liu J, Yang X C, Liu J. Effects of *Codonopsis pilosula* processed products on gastrointestinal hormones, immune function and cyclic nucleotide levels in rabbits with spleen deficiency [J]. Chin J Veter Med, 2020, 40(3): 620-624, 659.
- [6] 朴钟旭. 中药炮制中国体辅料炮制的发展衍变研究 [D]. 北京: 中国中医科学院中药研究所, 2004. Pu Z X. Research on the development and evolution of solid excipients processing in traditional Chinese medicine processing [D]. Beijing: Institute of traditional Chinese medicine, 2004.
- [7] 王清浩, 王云, 张雪, 等. 米炒法中辅料大米的质量标准研究 [J]. 中国中药杂志, 2019, 44(9): 1814-1821. Wang Q H, Wang Y, Zhang X, et al. Study on the quality standard of rice as an excipient in rice stir-frying [J]. China J Chin Mat Med, 2019, 44(9): 1814-1821.
- [8] 王军锋, 周显青, 张玉荣. 小米的营养特性与保健功能及产品开发 [J]. 粮食加工, 2012, 37(3): 60-63. Wang J F, Zhou X Q, Zhang Y R. The nutritional properties and health functions of millet and product development [J]. Food Proc, 2012, 37(3): 60-63.
- [9] 曹斯琼, 吴文平, 罗宇琴, 等. 王不留行炮制前后的UPLC指纹图谱比较及刺桐碱和王不留行黄酮苷的含量测定 [J]. 中国药房, 2020, 31(19): 2365-2370. Cao S Q, Wu W P, Luo Y Q, et al. Comparison of UPLC fingerprints before and after processing by Wang Bulixing and determination of erythronine and Wangbulixing flavonoid glycosides [J]. Chin Pharm, 2020, 31(19): 2365-2370.
- [10] 安太勇. 不同基源党参及党参硫熏前后的化学成分对比研究 [D]. 成都: 成都中医药大学, 2018. An T Y. Comparative study on chemical composition of different sources of *Codonopsis pilosula* and *Codonopsis pilosula* before and after sulfur fumigation [D]. Chengdu: Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, 2018.
- [11] 郝艳艳. 党参不同炮制品化学成分和健脾益气作用的差异及机制研究 [D]. 太原: 山西省中医药研究院, 2019. Hao Y Y. Study on the difference and mechanism of the chemical composition of different processed products of *Codonopsis pilosula* and the effect of invigorating the spleen and qi [D]. Taiyuan: Shanxi Academy of Traditional Chinese Medicine, 2019.
- [12] 郭振宇, 张毅, 张正锋, 等. 星点设计-响应面法优化川党参产地加工炮制一体化工艺研究 [J]. 中药新药与临床药理, 2019, 30(11): 1385-1390. Guo Z Y, Zhang Y, Zhang Z F, et al. Centralized design-response surface method to optimize the integrated processing technology of *Codonopsis pilosula*. [J]. New Drugs Clin Pharmacol Chin Mat Med, 2019, 30(11): 1385-1390.

[责任编辑 兰新新]