

定[J]. 中药材, 2013, 36(10): 1620-1622.

[4] Ji X, Huang B, Wang G, et al. The ethnobotanical, phytochemical and pharmacological profile of the genus *Pinellia* [J]. *Fitoterapia*, 2014, 93: 1-17.

[5] 吴皓, 李伟, 张科卫, 等. 半夏药材鉴别成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2003, 28(9): 46-49.

[6] 杨冰月, 敬勇, 赖月月, 等. HPLC 法同时测定半夏中 5 个代表性成分的含量[J]. 药物分析杂志, 2019, 39(11): 1992-1997.

[7] 翟兴英, 张凌, 李冰涛, 等. 采用 UPLC-Q-TOF-MS/MS 分析半夏药材中的化学成分[J]. 中国实验方剂学杂志, 2019, 25(7): 173-183.

[8] 王朋展, 相美容, 李灿, 等. HPLC 法同时测定不同来源半夏及其伪品中 9 种核苷类成分的含量[J]. 药物分析杂志, 2017, 37(2): 212-218.

[9] 吕爱娟, 张志澄, 张科卫, 等. RP-HPLC 法同时测定半夏中 5 种核苷含量的研究[J]. 药物分析杂志, 2007, 27(7): 1051-1054.

[10] 赵杨, 靳风云, 伍庆, 等. 高效液相色谱法测定贵州不同产地半夏药材中鸟苷和腺苷的含量[J]. 时珍国医药, 2007, 18(1): 23-24.

[11] 陈钢, 崔小兵, 谈献和, 等. 半夏药材中鸟苷和尿苷的含量测定及半夏指纹图谱研究[J]. 西北药学杂志, 2011, 26(5): 313-316.

[12] 许宏亮, 常建平, 梁宗锁, 等. 半夏皮与块茎中 4 类成分的比较[J]. 中成药, 2016, 38(9): 1998-2002.

[13] 阮洪根, 何禄仁, 宋平顺, 等. 不同产地与规格半夏中 4 种核苷(或碱基)的含量测定及统计分析[J]. 中国药业, 2014, 23(18): 40-42.

[14] 许卫锋, 张保国, 李勉, 等. 半夏及其混淆品水半夏的鉴别研究[J]. 中成药, 2008, 30(4): 561-563.

[15] 郑司浩, 魏文龙, 任伟光, 等. 基于 DNA 条形码的半夏属及其伪品分子鉴别[J]. 植物学报, 2014, 49(6): 710-719.

[16] 乔民, 白鸥, 张丽明. 中药半夏及其伪品的鉴定[J]. 中华中医药杂志, 2011, 26(4): 850-853.

[17] 谢宗万. 中药材正名词典[M]. 北京: 北京科技出版社, 2004: 284-285.

[18] Liu Y, Liang Z, Zhang Y. Induction and *in vitro* alkaloid yield of calluses and protocorm-like bodies (PLBs) from *Pinellia ternata* [J]. *In Vitro Cell Develop Biol-Plant*, 2010, 46: 239-245.

[19] 刘继林, 钟莽. 水半夏与半夏部分药理作用的对比研究[J]. 成都中医药学院学报, 1989, 12(2): 41-44.

[20] 张文虎, 沈志君. 半夏与水半夏的性状及临床功效比较之我见[J]. 南京中医药大学学报, 1995, 11(4): 32-33.

北苍术商品药材等级标准及质量评价

朱思敏, 欧阳丽敏, 王新宏, 安徽, 崔波*, 尤丽莎*
(上海中医药大学, 上海 201203)

摘要: 目的 建立北苍术商品药材等级标准。方法 收集 36 批样品, 测定其长度、单个质量、断面色泽、质地、每 1 kg 的头数等外观指标, 对各外在指标进行 Pearson 相关性分析并确定分级指标; 测定其杂质、水分、总灰分、酸不溶性灰分、水溶性浸出物、醇溶性浸出物、苍术素含有量、 β -桉叶醇含有量及挥发油含有量, 对各内在质量指标进行 Pearson 相关性分析和 *t* 检验并确定分级指标, 同时结合主客观分析, 综合判定北苍术商品药材等级划分指标。结果 头数与长度、单个质量的相关系数分别为 -0.868、-0.835, 为极显著负相关。建立北苍术商品药材等级标准为一等品, 头数少于 140 头/kg, 且能过 2.5 cm \times 2.5 cm 方孔筛的部分小于 5%、苍术素超过 0.45%、杂质小于 1.5%; 二等品, 头数超过 140 头/kg, 且能过 1.5 cm \times 1.5 cm 方孔筛的部分小于 5%、苍术素超过 0.30%、杂质小于 1.5%; 统货, 能过 1.5 cm \times 1.5 cm 方孔筛的部分小于 35%、苍术素超过 0.30%、杂质小于 3%。结论 建立的北苍术商品药材等级标准, 有利于确保北苍术药材的临床质量与疗效、促进优质优价良性市场秩序的建立。

关键词: 北苍术; 等级; 外观性状指标; 内在质量指标

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 1001-1528(2020)06-1536-08

doi: 10.3969/j.issn.1001-1528.2020.06.028

收稿日期: 2019-10-27

基金项目: 国家中药标准化项目 (ZYBZH-Y-HEB-15)

作者简介: 朱思敏 (1994—), 女, 硕士生, 研究方向为中药活性成分。Tel: (021) 51322452, E-mail: berlyjustdo@163.com

* 通信作者: 崔波 (1981—), 男, 博士, 讲师, 研究方向为中药化学。Tel: (021) 51322183, E-mail: cuibo-81@163.com

尤丽莎 (1977—), 女, 副教授, 博士, 研究方向为中药活性成分。Tel: (021) 51322183, E-mail: youlisha@126.com

Grade standard and quality evaluation of *Atractylodes chinensis*

ZHU Si-min, OUYANG Li-min, WANG Xin-hong, AN Rui, CUI Bo*, YOU Li-sha*

(Shanghai University of Traditional Chinese Medicine, Shanghai 201203, China)

ABSTRACT: AIM To establish a grade standard for *Atractylodes chinensis* (DC.) Koidz.. **METHODS** Thirty-six batches of collected *A. chinensis* were preliminarily graded. Characteristics of appearance index such as length, individual weight, cross-sectional color, texture, and the number of heads per 1 kg were measured, and Pearson correlation analysis was performed on these external index to determine the classification index. The contents of impurities, moisture, total ash, acid-insoluble ash, water-soluble extract, alcohol-soluble extract, atractylodin, β -eudesmol and volatile oil were measured. Pearson correlation analysis and *t*-test were performed on these internal quality index, and the classification index was determined. Finally, combined with subjective and objective analysis, the classification index of *A. chinensis* was comprehensively determined. **RESULTS** The correlation coefficient between the number of heads and the length or individual weight is -0.868, -0.835. The established grade standard of *A. chinensis* is as follows: First-class product with the number of heads less than 140 heads/kg, the part that can pass the 2.5 cm \times 2.5 cm square hole sieve less than 5%, the content of atractylodin more than 0.45%, the content of impurities less than 1.5%; Second-class product with the number of heads more than 140 heads/kg, the part that can pass the 1.5 cm \times 1.5 cm square hole sieve less than 5%, the content of atractylodin more than 0.30%, the content of impurities less than 1.5%; Ungraded goods with the part that can pass the 1.5 cm \times 1.5 cm square hole sieve less than 35%, the content of atractylodin more than 0.30%, the content of impurities less than 3%. **CONCLUSION** The grade standard of *A. chinensis* established in this study is of great significance to ensure the clinical quality and curative effect of *A. chinensis* and promotes the establishment of a benign market order with high quality and good price.

KEY WORDS: *Atractylodes chinensis* (DC.) Koidz.; grade; characteristics of appearance index; internal quality index

苍术为菊科植物茅苍术 *Atractylodes lancea* (Thunb.) DC. 或北苍术 *Atractylodes chinensis* (DC.) Koidz. 的干燥根茎, 具有燥湿健脾、祛风散寒明目的功效^[1]。《500味常用中药材的经验鉴别》中记载:“2种苍术商品均以个大、形如连珠状、质坚实、有油性、断面朱砂点或雄黄点多, 折断或切片后放置生白霜, 及香气浓郁者为佳”^[2]。

目前, 茅苍术大多为人工栽培, 主要供出口日、韩等国, 国内市场上流通的主要为野生北苍术。北苍术为我国商品药材的主流品种, 主产于秦岭以北的内蒙、河北、东三省、山东等地, 其中以河北、内蒙产量最大, 为主产区。北苍术商品药材在市场上被分为毛货(未撞皮)、半光半毛货(半撞皮)、光货(撞皮)3个等级^[3], 毛货及半光半毛货往往未经撞皮或仅粗略去皮, 杂质含有量极高。光货残根残茎去除较为干净, 主要供饮片厂切制成饮片, 销往各地药房。这种分级方法仅依据药材的外观、形态等, 不一定能体现北苍术药材的内

在质量, 缺乏科学性。《中药材商品规格等级团体标准》中规定了北苍术的等级标准^[4], 但其仅以头数及是否可见残茎和碎屑为分级标准, 将北苍术分为2个等级(选货和统货), 考察指标较少, 也未结合内在有效成分进行分析, 存在一定的局限性。本研究通过对北苍术药材的外在及内在质量综合研究分析, 制定了较规范合理的北苍术商品药材等级标准, 从而避免以个头论质量的弊端, 以期促进北苍术商品药材优质优价体系的建立, 为下游企业的优质饮片生产和中成药投料奠定坚实的基础, 同时也为广大人民群众的用药疗效和安全提供保障。

1 材料

1.1 药材 本研究收集了36批河北、山西、内蒙等地的北苍术药材, 经九州天润(武汉)中药研究院药材研发工程师杨群鉴定, 凭证标本存放于上海中医药大学。

1.2 仪器与试剂 Agilent-1260高效液相色谱仪、

Agilent-7890B 气相色谱仪、氢火焰离子检测器 (FID) (美国 Agilent 公司); BT125D 准微量天平 (德国 Sartorius 公司); SB-5200D-250 型超声清洗机 (宁波新芝生物科技股份有限公司); SHB-III 循环水式多用真空泵 (郑州长城科工贸有限公司); 5424R 型冷冻离心机 (德国 Eppendorf 公司); 400 A 型仙桃多功能粉碎机 (浙江永康市红太阳机电有限公司); 173618 电热套 (郑州科泰实验设备有限公司)。

苍术素对照品 (批号 17-2001, 纯度 >98%,

上海中药标准化研究中心); β -桉叶醇 (批号 P2408F46474, 纯度 $\geq 95\%$, 上海源叶生物科技有限公司); 甲醇 (国药试剂股份有限公司); 娃哈哈纯净水、1-十六醇 (国药集团化学试剂有限公司)。

2 方法与结果

2.1 市场调查及分级依据 本研究调查了安国药材市场、荷花池药材市场、亳州药材市场上北苍术药材目前的分级情况, 各市场分级方式较为一致, 结果见表 1。

表 1 北苍术市场分级情况

Tab. 1 Market classification of *A. chinensis*

依据	分级	说明
按杂质含有量分级	撞皮货(光货)半撞皮货(半光半毛货)未撞皮货(毛货)	半撞皮和未撞皮的药材杂质含有量很高, 灰分超标, 仅撞皮货符合 2015 年版《中国药典》灰分检查要求; 目前市场以撞皮统货和半撞皮统货为主
按大小分级	手选或过筛挑选, 筛孔大小根据客户要求而定, 没有统一的标准	一般供出口或用于切制精品饮片的药材选择较大筛网筛选或手工挑选; 用于切制普通饮片的药材需控制小货的比例以控制切片损耗, 一般需过 1.0~1.5 cm 的筛网; 过筛后的碎末一般由成药厂收购或其他用途
按色泽分级	有朱砂点货无朱砂点货	经鉴别, 无朱砂点货为市场上常常冒充北苍术的关苍术, 属于伪品。此外目前市面上出现极少量人工栽培品, 个头较大, 朱砂点不明显

由于市场上半撞皮货和未撞皮货杂质灰分过多, 不满足 2015 年版《中国药典》要求, 因此, 本研究只对撞皮货 (即光货) 进行分级, 同时考虑到大生产可操作性, 采用过筛法按大小对北苍术药材首先进行传统分级, 见表 2。

表 2 北苍术传统分级方法

Tab. 2 Traditional classification method of *A. chinensis*

等级	分级方法
一等	不能过 2.5 cm \times 2.5 cm 方孔筛的部分
二等	不能过 1.5 cm \times 1.5 cm 方孔筛的部分
统货	不分大小, 自然采收混合后的货, 但过筛后的碎末不可充当统货

2.2 外观性状指标选择及测定

2.2.1 方法 在传统“辨状论质”的基础上, 结合 2015 年版《中国药典》对北苍术性状的描述以及本草记载、市场调查等, 选择北苍术的长度、单个质量、质地、每 1 kg 的头数为指标进行测定。结果见表 3。

2.2.2 测定数量指标选择 随机选择北苍术一等一份, 5 批药材为一组, 测定数量依次递增到 50 个, 每组 3 次重复, 计算每组的 RSD。以长度及单个药材质量为测定指标, 绘制 RSD 随测量个数改变的变化曲线。结果见图 1, 北苍术一等药材的长度与单个质量 RSD 在测量 30 个之后趋于平稳, 因此在测量北苍术药材的长度及单个质量时每份样本随机选择 30 个重复测定。

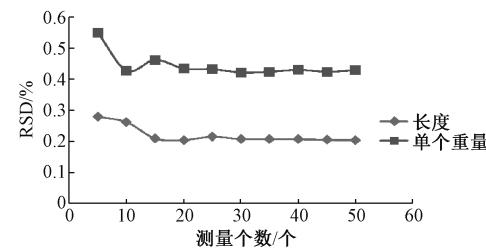


图 1 长度及单个质量 RSD 与测量个数的变化曲线

Fig. 1 Change curve of RSD and measurement numbers of length and single weight

2.2.3 外观性状等级指标筛选 北苍术药材外观性状统计分析结果见表 4~5。

由表 5 可知, 北苍术药材质地与长度、单个质量、头数都无相关, 但头数与长度、单个质量的相关系数分别为 -0.868 、 -0.835 , 为极显著负相关。

北苍术药材的质地、长度、单个质量及每 1 kg 头数都是其外观性状的重要指标, 长度和单个质量可集中反映在头数上, 结合实际测定过程中的可操作性, 选择每 1 kg 头数作为外观性状评价的指标。

2.3 北苍术药材内在指标选择及测定 相关文献研究表明^[5-12], 苍术的药理活性与其所含的挥发油有关。苍术挥发油中含有 β -桉叶醇、 β -芹子烯、茅术醇、 α -愈创木烯、苍术酮等萜类成分, 其中 β -桉叶醇含有量较高; 此外还含有苍术素、(4E, 6E, 12E)-十四碳三烯-8, 10-二炔-1, 3-二乙酸酯等聚炔类成分, 其中苍术素含有量最高。本研究在

表3 北苍术样本信息及外观性状指标测定结果

Tab. 3 Sample information and appearance index measurement results of *A. chinensis*

编号	来源	等级	长度/(cm, n=30)	单个质量/(g, n=30)	质地/(g·mL ⁻¹)	头数/(个·kg ⁻¹)
CS01	河北张家口市	统货	4.92±1.73	2.86±1.37	0.783	372
CS02	河北张家口市	统货	4.52±1.68	3.10±1.61	0.687	359
CS03	河北张家口市	统货	4.22±1.73	2.85±1.94	0.701	381
CS04	河北张家口市	统货	4.55±2.14	2.98±1.90	0.606	384
CS05	山西阳泉平定县	一等	6.89±1.42	6.96±2.56	0.660	138
CS06	山西阳泉平定县	二等	4.47±1.48	3.17±0.65	0.650	310
CS07	山西阳泉盂县	一等	6.20±1.19	7.34±2.53	0.641	131
CS08	山西阳泉盂县	二等	4.49±1.83	3.03±0.75	0.643	318
CS09	内蒙赤峰林东县	一等	7.64±1.56	7.23±3.14	0.701	137
CS10	内蒙赤峰林东县	二等	5.77±1.64	3.22±0.94	0.673	320
CS11	河北承德丰宁县	一等	8.03±2.07	8.61±3.21	0.641	132
CS12	河北承德丰宁县	二等	5.41±1.59	3.30±0.80	0.711	323
CS13	河北承德隆化县	一等	6.03±1.24	9.33±3.53	0.827	115
CS14	河北承德隆化县	二等	4.81±1.26	4.51±1.45	0.650	217
CS15	河北承德市	统货	5.40±2.02	3.94±3.12	0.766	278
CS16	河北承德围场镇	统货	4.35±1.24	4.64±2.99	0.687	234
CS17	河北承德围场镇	一等	7.04±1.44	7.27±2.41	0.778	140
CS18	河北承德围场兰旗卡伦乡	统货	6.10±2.10	3.98±2.39	0.714	258
CS19	河北承德围场兰旗卡伦乡	一等	7.49±1.59	7.35±3.01	0.686	133
CS20	河北承德围场兰旗卡伦乡	二等	6.08±1.38	4.52±1.40	0.770	228
CS21	内蒙赤峰三山乡	一等	7.38±1.51	7.50±2.11	0.649	138
CS22	内蒙赤峰三山乡	二等	5.69±1.49	3.63±1.08	0.700	288
CS23	内蒙赤峰三山乡	统货	4.89±1.42	3.09±2.51	0.732	340
CS24	内蒙赤峰富河镇	一等	7.21±1.75	8.52±2.64	0.782	130
CS25	内蒙赤峰富河镇	二等	4.42±1.46	2.62±0.61	0.771	390
CS26	内蒙赤峰富河镇	统货	5.94±1.64	3.19±2.92	0.657	324
CS27	内蒙赤峰新林镇	一等	6.45±1.19	6.72±1.76	0.702	157
CS28	内蒙赤峰新林镇	二等	5.34±1.19	3.19±0.88	0.649	333
CS29	内蒙赤峰八里罕镇	一等	7.33±1.60	8.46±2.21	0.669	125
CS30	内蒙赤峰八里罕镇	二等	5.44±1.32	2.70±0.83	0.644	380
CS31	内蒙赤峰八里罕镇	统货	4.52±1.68	3.10±1.61	0.746	470
CS32	内蒙赤峰市*	统货	8.87±1.56	19.07±6.38	0.725	49
CS33	河北承德丰宁县*	统货	8.62±1.38	18.33±6.70	0.629	54
CS34	河北承德隆县*	统货	8.45±1.16	15.92±5.78	0.663	61
CS35	河北承德滦平县	统货	5.35±2.11	3.36±2.74	0.651	322
CS36	河北秦皇岛青龙县	统货	6.51±2.14	7.75±4.71	0.662	124

注：“*”表示人工栽培品，其余均为野生品；质地测定方法为称取定量样本，装入已知体积的量筒中（刻度精确到0.1 mL），用细沙填实并不断轻敲量筒，直至细沙不再往下沉为止，此时细沙填满量筒，然后整体倒出，量取细沙的体积，计算即得。

表4 北苍术外观性状统计分析

Tab. 4 Statistical analysis of appearance index of *A. chinensis*

指标	等级	极小值	极大值	均值	标准差	变异系数/%
长度	一等	6.03	8.03	7.06	0.62	8.8
	二等	4.42	6.08	5.19	0.60	11.6
	统货	4.22	8.87	5.81	1.61	27.7
单个质量	一等	6.72	9.33	7.75	0.83	10.7
	二等	2.62	4.52	3.39	0.66	19.5
	统货	2.85	19.07	6.54	5.97	91.2
质地	一等	0.641	0.827	0.703	0.064	9.1
	二等	0.643	0.771	0.686	0.050	7.3
	统货	0.606	0.783	0.694	0.051	7.3
头数	一等	115	157	134.2	10.4	7.7
	二等	217	390	310.7	55.8	18.0
	统货	49	470	267.3	135.2	50.6

表5 北苍术外观性状 Pearson 相关性分析

Tab. 5 Pearson correlation analysis of appearance index of *A. chinensis*

	长度	单个质量	质地	头数
长度	Pearson 相关性	0.855*	-0.069	-0.835*
	显著性(双侧)			
单个质量	Pearson 相关性	0.000	-0.043	0.035
	显著性(双侧)			
质地	Pearson 相关性	0.689	0.805	1
	显著性(双侧)			
头数	Pearson 相关性	0.000	0.841	1
	显著性(双侧)			

进行等级研究时，选择了萜类中含有量最高的成分 β -桉叶醇和聚炔类中含有量最高的成分苍术素，作为北苍术药材含有量测定的指标成分。同时，参照2015年版《中国药典》四部，测定北苍术药材的

杂质(附录2301杂质检查法)、水分(附录0832水分测定法第四法甲苯法)、总灰分及酸不溶性灰分(附录2302灰分测定法)、水溶性浸出物及醇

溶性浸出物(附录2201浸出物测定法)、总挥发油的含有量(附录2204挥发油测定法甲法)。结果见表6。

表6 北苍术内在指标测定结果(%)

Tab. 6 Measurement results of internal quality index of *A. chinensis* (%)

编号	杂质	水分	总灰分	酸不溶性灰分	水溶性浸出物	醇溶性浸出物	苍术素	β-桉叶醇	挥发油
CS01	2.13	11.28	5.38	0.466	24.94	20.47	0.538	0.880	2.70
CS02	2.85	11.74	6.02	0.714	35.49	17.79	0.649	0.940	2.34
CS03	1.17	10.86	5.73	0.721	44.92	18.54	0.533	0.750	2.66
CS04	1.63	12.46	5.62	0.703	44.50	9.56	0.576	0.680	2.28
CS05	1.44	11.54	5.14	0.307	44.74	11.46	0.730	0.720	3.23
CS06	1.38	10.53	5.48	0.429	35.18	10.69	0.615	0.560	3.02
CS07	0.89	12.84	5.07	0.460	37.01	17.97	0.742	0.830	2.35
CS08	0.91	12.42	5.87	0.510	26.34	16.13	0.743	0.690	2.03
CS09	1.05	10.99	5.75	0.465	37.88	15.10	0.729	0.870	2.53
CS10	0.74	6.48	6.22	0.878	25.13	19.74	0.796	0.720	2.35
CS11	1.30	10.70	5.80	0.549	26.37	19.51	0.595	0.720	1.94
CS12	1.39	10.52	6.07	0.877	24.52	16.04	0.675	0.930	1.88
CS13	1.45	10.48	6.32	0.849	25.26	8.84	0.674	1.12	2.41
CS14	0.61	11.82	5.65	0.970	29.65	17.98	0.762	1.22	2.84
CS15	2.05	10.48	5.13	0.664	24.50	18.55	0.410	0.300	2.47
CS16	1.95	11.74	5.82	0.519	36.60	8.50	0.713	1.36	2.43
CS17	1.46	10.91	5.61	0.584	45.68	20.17	0.530	0.980	2.94
CS18	2.07	12.56	5.95	0.549	39.48	12.24	0.614	0.440	2.40
CS19	1.43	12.40	6.35	0.833	26.21	13.92	0.541	0.450	3.05
CS20	1.22	12.66	6.02	0.757	36.46	19.64	0.631	0.350	2.57
CS21	1.48	6.17	5.61	0.760	30.62	9.39	0.552	1.05	2.50
CS22	1.42	5.64	6.20	0.860	37.88	9.99	0.623	0.580	2.15
CS23	2.17	5.60	5.22	0.592	37.41	16.10	0.592	0.840	2.34
CS24	0.75	6.11	5.14	0.508	45.00	18.82	0.502	0.830	2.83
CS25	1.29	7.40	6.13	0.862	47.45	18.25	0.430	0.790	2.16
CS26	1.68	6.93	6.04	0.956	45.45	9.68	0.475	0.810	2.53
CS27	1.37	7.78	6.54	0.747	29.37	19.09	0.426	0.960	2.40
CS28	1.50	5.58	5.99	0.546	46.95	20.02	0.613	1.06	2.40
CS29	1.37	5.66	5.85	0.601	38.99	12.24	0.450	1.25	2.51
CS30	0.65	9.75	4.96	0.303	29.02	12.23	0.429	1.54	2.36
CS31	1.80	6.39	5.91	0.679	30.97	17.13	0.540	1.35	2.14
CS32	2.49	9.95	5.05	0.482	25.15	17.43	0.323	0.420	1.85
CS33	2.43	9.66	5.70	0.646	45.14	12.78	0.316	0.140	1.06
CS34	2.26	11.08	5.50	0.430	43.68	13.38	0.375	0.290	0.95
CS35	1.80	11.10	5.29	0.341	24.40	20.09	0.566	0.160	1.20
CS36	1.87	10.11	5.12	0.552	34.71	19.81	0.452	0.110	1.79

2.3.1 苍术素含有量测定 参照2015年版《中国药典》苍术“含有量测定”项下方法进行^[1]，结果见表6。

2.3.2 β-桉叶醇含有量测定 本研究前期在参考文献[13-17]的基础上,对β-桉叶醇的含有量测定的方法进行摸索,并进行了系统的方法学考察,建立了稳定可靠的分析方法,结果见表6。

2.3.2.1 色谱条件 HP-INNOWAX 毛细管柱(30 m×320 μm, 0.25 μm); FID 检测器温度270 °C; 进样口温度270 °C; 载气压力42.865 psi(1 psi=6.895 kPa); 尾吹气N₂(99.999%),载气比例Air-H₂-N₂=380:40:25; 进样量1 μL; 分流比1:1。升温程序见表7。

2.3.2.2 对照品贮备液及内标溶液制备 取β-桉叶醇对照品适量,精密称定,加甲醇配制成

表7 GC程序升温方法

Tab. 7 Program heating method of GC

升温速率/(°C·min ⁻¹)	柱温/°C	运行时间/min	
		130	1
10	150	5.5	8.5
3	165	0	13.5

1.017 mg/mL的对照品溶液。取1-十六醇适量,精密称定,加甲醇配制成0.4 mg/mL对照品溶液。

2.3.2.3 供试品溶液制备 取苍术粉末0.4 g,精密称定,置锥形瓶中,精密加入25 mL甲醇,称定质量,超声处理30 min,取出放冷,再次称定质量,用甲醇补足减失的质量,摇匀,滤过。精密量取续滤液5 mL置10 mL量瓶中,精密加入内标溶液1 mL,用甲醇稀释至刻度,摇匀,即得。

2.4 数据分析 采用SPSS软件针对影响北苍术药材外观及内在质量的10个指标(头数、杂质、

水分、总灰分、酸不溶性灰分、水溶性浸出物、醇溶性浸出物、苍术素含有量、 β -桉叶醇含有量、挥发油含有量), 对36批北苍术药材进行Pearson相关性客观分析, 同时结合主观分析, 综合判定北苍

术商品药材等级划分指标。

3 规格等级划分

3.1 等级划分指标筛选 北苍术Pearson组间相关性分析见表8。

表8 北苍术各指标 Pearson组间相关性分析

Tab. 8 Pearson correlation analysis of various index of *A. chinensis*

测量指标	头数	杂质	水分	总灰分	酸不溶性灰分	水浸出物	醇浸出物	苍术素含有量	β -桉叶醇含有量	挥发油含有量
头数	1									
杂质	-0.048	1								
水分	-0.137	0.074	1							
总灰分	0.134	-0.088	-0.154	1						
酸不溶性灰分	0.162	-0.122	-0.249	0.690 ²⁾	1					
水浸出物	-0.034	0.049	-0.179	-0.031	-0.057	1				
醇浸出物	0.104	-0.083	0.023	-0.123	-0.063	-0.179	1			
苍术素含有量	0.203	-0.429 ²⁾	0.254	0.217	0.102	-0.162	-0.044	1		
β -桉叶醇含有量	0.278	-0.361 ¹⁾	-0.279	0.158	0.103	-0.027	-0.181	0.285	1	
挥发油含有量	0.119	-0.406 ¹⁾	0.015	0.063	0.126	0.089	-0.075	0.383 ¹⁾	0.425 ²⁾	1

注:¹⁾为在0.05水平(双侧)上显著相关; ²⁾为在0.01水平(双侧)上显著相关。

表8表明, 头数与其他因素都无相关, 表明传统按大小进行药材等级划分的依据与其内在质量无必然联系。但是头数是反映北苍术药材外观的重要参数之一, 也是实际生产、交易中的重要等级依据, 一般药材个大易切片, 销往饮片厂切成饮片, 价格也较高, 个头小的一般销往制药厂或提取车间, 价格较低。因此在划分等级时头数应列为重要参考依据。

杂质与苍术素含有量、 β -桉叶醇含有量、挥发油含有量的相关系数分别为-0.415、-0.363、-0.410, 有显著负相关, 表明杂质越高各项含有量测定指标越低。总灰分与酸不溶性灰分相关系数为0.690, 有极显著正相关, 表明总灰分越高酸不溶性灰分越高。统计结果与实际情况比较吻合, 北苍术药材中含有较多的泥沙杂质, 实际生产中如果不充分去除泥沙杂质, 往往会引起总灰分超出药典的限度要求。目前市场上也有按杂质的多少对北苍术药材进行分级, 杂质含有量不同价格也相差很大, 因此本研究将杂质作为北苍术等级划分的重要依据。

水分、水溶性浸出物、醇溶性浸出物与其他指标都无显著相关。故不作为等级划分的依据。水分是苍术药材质量的重要指标, 水分过高易发霉变质, 因此需控制其含有量限度, 但在储存、运输过程中水分含有量易发生动态变化, 故不作为等级划分的依据。根据客观分析的结果水溶性浸出物、醇溶性浸出物也可不作为等级划分的依据。

苍术素含有量与挥发油含有量之间的相关系数为0.383, 为显著性正相关, β -桉叶醇含有量与挥发油含有量之间的相关系数为0.425, 为极显著正相关, 表明一般挥发油含有量越高, 苍术素及 β -桉叶醇含有量也越高。然而北苍术中 β -桉叶醇的含有量波动较大, 变异范围较宽, 挥发油含有量测定也存在较大误差, 而苍术素含有量为药典中苍术含有量测定的指标, 因此, 三者权衡, 本研究选择苍术素作为北苍术商品药材等级划分的重要依据。

3.2 等级划分指标值确定 对北苍术商品药材等级划分指标进行描述性统计分析, 并采用Excel中t-test工具对各组之间的定级指标进行组间双尾t检验, 以验证各等级之间的分级指标是否存在显著性差异, 结果见表9~10。

表9 北苍术定级指标统计分析

Tab. 9 Statistical analysis of classification index of *A. chinensis*

定级指标	传统分级	极小值	极大值	均值	标准差	变异系数/%
头数	一等	115	157	134	10.4	7.70
	二等	217	390	311	55.8	18.0
	统货	49	470	267	135	50.6
杂质/%	一等	0.750	1.48	1.27	0.255	20.0
	二等	0.610	1.42	1.11	0.347	31.2
	统货	1.17	2.85	2.02	0.404	20.0
苍术素含有量/%	一等	0.426	0.742	0.588	0.115	19.5
	二等	0.429	0.796	0.632	0.125	19.8
	统货	0.316	0.713	0.511	0.117	23.0

表10 北苍术定级指标组间t检验分析

Tab. 10 t-test analysis of classification index of *A. chinensis*

		一等	二等	统货
头数	一等	1		
	二等	0.000	1	
	统货	0.003	0.36	1
杂质	一等	1		
	二等	0.515	1	
	统货	0.000	0.000	1
苍术素	一等	1		
	二等	0.414	1	
	统货	0.110	0.023(0.102 [*])	1

注: $P < 0.01$ 为极显著差异, $P < 0.05$ 为显著性差异。^{*} 为除去3批家种苍术后的统计结果。

3.2.1 头数 由等级之间头数的显著性分析可知, 北苍术药材经过筛选后, 一等与二等, 一等与统货之间的头数有极显著差异, 但是二等与统货之间的头数无显著差异。因此可通过头数来区分一等品, 但不能区分二等与统货。

3.2.1.1 一等 经传统过筛法 (2.5 cm×2.5 cm 方孔筛) 分级后, 北苍术一等品每千克头数在 115~157 之间, 均值 134, 其中头数在 115~130 之间有 3 个样本; 头数在 131~140 之间有 7 个样本; 头数在 140 以上的有 1 个样本。因此北苍术一等品的头数不得过 140 头/kg 较为合理。同时为避免人为地在特大货中掺小, 可限定能过 2.5 cm×2.5 cm 方孔筛的部分不得过 5%。

3.2.1.2 二等 经传统过筛 (1.5 cm×1.5 cm 方孔筛) 后, 头数在 217~390 之间, 均值 311, 为了在大小上与一等品有区别, 北苍术可限定二等品的头数大于 140 头/kg, 同时限定能过 1.5 cm×1.5 cm 方孔筛的部分不得过 5%。

3.2.1.3 统货 统货对应为目前市场上的撞皮统货, 是自然采收混合未经任何大小筛选的货。个头上大小不一, 有大有小, 有的批次大货多质量较好, 有的批次小货多, 质量较差, 但不宜将过筛后的碎末子充当统货。本研究前期考察了 28 批苍术统货能过 1.5 cm×1.5 cm 方孔筛部分的比例, 结果在 0.950%~34.9% 之间, 因此本研究初步规定统货中能过 1.5 cm×1.5 cm 方孔筛的部分不得超过 35%。

3.2.2 杂质 由等级之间杂质的显著性分析可知, 北苍术药材一等与统货, 二等与统货之间的杂质有极显著差异, 但是二等与一等之间的杂质无显著差异。药材经过筛选后一些茎基、残根、皮屑以及灰尘、泥沙等杂质大部分都被筛选去, 因此与统货相比

选货的杂质含有量明显降低。北苍术一等品、二等品、统货的杂质含有量均值分别为 1.27%、1.11%、2.02%, 结合 2015 年版《中国药典》中的“药屑杂质通常不得过 3%”的一般规定, 最终定为北苍术药材一等品及二等品的杂质含有量不得过 1.5%, 统货杂质含有量不得过 3%。

3.2.3 苍术素含有量 苍术素含有量为划分北苍术药材的重要指标, 组间 t 检验表明, 按过筛法分级后, 一等与二等之间, 一等与统货之间苍术素含有量无显著性差异。二等与统货之间苍术素含有量有显著性差异, 但若除去三批人工栽培品 (CS32-CS34) 后, 二等与统货之间则无显著性差异, 表明差异来源为人工栽培的北苍术, 人工栽培品的样本数量有限, 缺乏代表性, 但通过文献 [18] 可知人工栽培北苍术的苍术素含有量普遍低于野生品。

近年来野生北苍术资源枯竭, 人工栽培品初现市场, 由于人工催长, 其个头较大, 按传统定级可列为一等品, 但其中一部分有效成分含有量较低, 不应列入一等品中, 制定合理的一等品的苍术素含有量限度, 可防止劣质栽培品混入一等品中。

一等北苍术药材中苍术素含有量范围为 0.426%~0.742%, 均值 0.588%, 人工栽培品苍术素含有量范围为 0.316%~0.375%, 结合药典中苍术素限定的最低值为 0.30%, 本研究最终规定一等北苍术药材中苍术素含有量不得低于 0.45%, 二等品及统货药材中苍术素含有量不得低于 0.30%。

4 讨论

本研究确定的等级划分标准基本体现了本草记载及市场上北苍术药材以“个大、杂质少、有效成分含有量高”为优的分级观点, 在把控外观性状的同时, 对北苍术药材的内在质量进行控制, 能较好地体现北苍术药材的综合质量, 更具科学性, 在大生产上也具有较强的可操作性, 以期为北苍术商品药材的市场定级提供一定依据, 并进一步促进其优质优价体系的形成。

参考文献:

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 2015 年版一部 [S]. 北京: 中国医药科技出版社, 2015: 161.
- [2] 卢赣鹏. 500 味常用中药材的经验鉴别 [M]. 北京: 中国中医药出版社, 1999: 38-40.
- [3] 孙校辉. 苍术近期行情分析 [J]. 全国药材信息, 2012 (27): 4.
- [4] T/CACM 1021.144—2018, 中药材商品规格等级团体标准 [S].

[5] 钱丽华, 施锁平, 岳豪祥. 茅苍术抗胃溃疡研究进展 [J]. 实用中医药杂志, 2016, 32(2): 192-193.

[6] 李育浩, 山原條二. 苍术的胃肠促进作用及其活性成分 [J]. 中药新药与临床药理, 1991(1): 27-29.

[7] 李 霞, 杨静玉, 孟大利, 等. 炒北苍术挥发油成分的分析和镇痛活性的研究 [J]. 中草药, 2003, 34(10): 886-887.

[8] 李宇馨, 李瑞海. 苍术挥发油抗炎活性研究 [J]. 辽宁中医药大学学报, 2013, 15(2): 71-72.

[9] Nakai Y, Kido T, Hashimoto K, et al. Effect of the rhizomes of *Atractylodes lancea* and its constituents on the delay of gastric emptying [J]. *J Ethnopharmacol*, 2003, 84(1): 51-55.

[10] Hwang J M, Tseng T H, Hsieh Y S, et al. Inhibitory effect of atractylon on tert-butyl hydroperoxide induced DNA damage and hepatic toxicity in rat hepatocytes [J]. *Arch Toxicol*, 1996, 70(10): 640-644.

[11] 李 涵, 金香环, 赵百慧, 等. 北苍术的化学成分及药理活性的研究进展 [J]. 吉林农业, 2019, 444(3): 78-79.

[12] 张明发, 沈雅琴. 苍术及其有效成分消化系统药理作用的研究进展 [J]. 药物评价研究, 2017, 40(3): 411-419.

[13] 陈炎明, 翁桂新, 王峥涛. RP-HPLC 测定茅苍术中 β -桉叶醇的含量 [J]. 中国中药杂志, 2007, 32(21): 2265-2267.

[14] 张 磊, 欧阳臻, 赵 明, 等. 茅苍术中苍术酮、茅术醇、 β -桉叶醇和苍术素的同时含量测定及其聚类分析 [J]. 中国中药杂志, 2010, 35(6): 725-728.

[15] 闫雪生, 刘 青. 苍术挥发油中 β -桉叶醇的含量测定 [J]. 中成药, 2004, 26(5): 414-415.

[16] 傅梅红, 王金华, 张 颖, 等. 气相色谱法测定苍术中有效成分 β -桉叶醇含量的方法学研究 [J]. 中国中药杂志, 2000, 25(11): 680.

[17] 李万娟, 郭艳玲, 商春丽, 等. 北苍术苍术素、苍术酮、 β -桉叶醇测定及特征图谱研究 [J]. 中草药, 2016, 47(2): 330-335.

[18] 肖春萍, 夏 炎, 张 强. 吉林省不同产地北苍术的质量评价研究 [J]. 长春中医药大学学报, 2018, 34(5): 872-875.

基于 BP 人工神经网络分析滇桂艾纳香止血作用谱效关系

马雯芳, 王美琪, 姜建萍*, 张凯惠, 韦明珠, 陈 晖
(广西中医药大学药学院, 广西 南宁 530001)

摘要: 目的 基于 BP 人工神经网络分析滇桂艾纳香止血作用的谱效关系。方法 以 20 批不同产地的滇桂艾纳香为研究对象, 建立滇桂艾纳香 HPLC 指纹图谱; 采用华法林化模型大鼠, 测定给药后各组凝血酶原时间 (PT)、活化部分凝血活酶时间 (APTT)、凝血酶时间 (TT) 水平。采用灰色关联度法, 筛选对止血作用密切相关的色谱峰; 利用 B 人工神经网络技术, 将化学信息与药效指标数据相关联, 建立谱效关系数学模型。结果 20 批样品指纹图谱中 13 个共有峰与药效指标的相关系数均大于 0.740, 均与药效具有较密切的相关性, 以此为基础建立了谱效关系模型。运用神经网络模型预测综合药效值, 相对误差的绝对值均小于或等于 13.60%, 大部分数值的相对误差小于 6.7%, 模型预测具有较高的精度, 性能良好。结论 该谱效关系模型及综合评价体系更加合理, 可用于滇桂艾纳香质量标准的完善。

关键词: 滇桂艾纳香; 止血; 谱效关系; 神经网络; 灰色关联度法

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 1001-1528(2020)06-1543-06

doi: 10.3969/j.issn.1001-1528.2020.06.029

Analysis of the spectrum-effect relationship of hemostatic effect of *Blumea riparia* based on BP artificial neural network

MA Wen-fang, WANG Mei-qi, JIANG Jian-ping*, ZHANG Kai-hui, WEI Ming-me, CHEN Hui

收稿日期: 2019-05-27

基金项目: 广西自然科学基金项目 (2014GXNSFAA118272); 广西卫生厅中医药科技专项 (GZBZ14-06)

作者简介: 马雯芳 (1983—), 女, 博士, 副教授, 从事中药、民族药品种鉴定及品质评价研究。Tel: (0771) 4953513, E-mail: alswen@163.com

*** 通信作者:** 姜建萍 (1965—), 女, 博士, 教授, 从事中药、民族药成分及质量控制方向研究。Tel: (0771) 3132106, E-mail: jjpoffice@gmail.com