

基于“辨状论质”的园参、移山参和野山参的外观性状与化学成分的相关性研究^Δ

戴全宽^{1*},李林媛¹,徐国兵²,汤丹¹,马鸿雁^{1#}(1.广东药科大学中药学院,广州 510006;2.安徽省食品药品检验研究院,合肥 230051)

中图分类号 R282;R917 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2020)06-0650-06

DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2020.06.03

摘要 目的:探讨园参、移山参和野山参外观性状与内在化学成分的关系,为阐明人参“辨状论质”的科学内涵提供依据。方法:收集园参、移山参和野山参3类人参共30批样品,采用超高效液相色谱法测定11种单体皂苷(人参皂苷Rg₁、Re、Rg₂、F₁、Rb₁、Rb₂、Rb₃、Rc、Rd、Ro、Rf)的含量,色谱柱为Acquity UPLC[®] BEH C₁₈,流动相为0.1%甲酸水溶液-0.1%甲酸乙腈溶液(梯度洗脱),流速为0.5 mL/min,柱温为35℃,检测波长为203 nm,进样量为5 μL;采用比色法测定淀粉含量,以0.5%碘-碘化钾试液为显色剂,在559 nm波长处测定吸光度。采用SPSS 23.0统计软件将30批人参样品的外观性状指标(芦碗数、芦头长度、质地)分别与11种人参皂苷含量、总皂苷含量、人参三醇型皂苷(PPT)/人参二醇型皂苷(PPD)的含量之比、淀粉含量进行Pearson相关性分析。结果:UPLC法和比色法的线性关系均良好($r>0.999$),精密度、重复性、稳定性试验的RSD均小于5%,平均加样回收率为95.17%~105.20%(RSD<5%, $n=6$)。除人参皂苷Rf外的其余10种单体皂苷含量与芦碗数、11种单体皂苷含量与芦头长度均呈显著正相关($r>0, P<0.05$),与质地坚实程度均呈显著负相关($r<0, P<0.05$);人参中淀粉含量与其质地坚实程度呈显著正相关($r=0.95, P<0.01$);人参中PPT/PPD比值与其芦碗数、芦头长度呈显著负相关($r<0, P<0.05$)。结论:人参芦碗数、芦头长度、质地松泡程度与其药效物质人参皂苷的含量呈正相关,且随着生长年限增加,人参中PPD含量的增长幅度高于PPT;传统的“辨状论质”以人参芦碗多、芦头长、质地松泡为优具有一定的科学内涵。

关键词 人参;外观;性状;人参皂苷;淀粉;辨状论质;相关性

gov.cn/zhengce/content/2017-01/10/content_5158488.htm.

[3] 宋钊华.贵州省中成药制药废水的污染分析及污染防治措施[J].资源节约与环保,2016,36(12):55-56.

[4] 陈军义,孙兴,杨小兰,等.贵州省中药企业科技创新能力调查与分析[J].中医药导报,2014,20(14):1-4.

[5] 朱露.贵州省中药产业经济发展现状分析[J].农村经济与科技,2019,30(16):125-126.

[6] 朱梦,龚磊,宋丹丹,等.应用德尔菲法构建流感与新型流感暴发早期预警指标体系[J].安徽医科大学学报,2018,53(9):1403-1406.

[7] 周戈耀,田海玉,常悦.基于贵州省实地调查的中药民族药企业发展对策研究[J].中国药房,2016,27(4):441-444.

[8] 王佳丽,孙长江.医药制造业上市公司企业成长性评价研究[J].商业会计,2014,35(7):60-62.

[9] 张蕾.医药类上市公司的成长性研究[J].时代金融,2016,37(33):295-296.

[10] 朱文涛,张丽丽,张金鹏,等.运用德尔菲法构建上市中药企业竞争力评价指标体系[J].中国中医药信息杂志,2015,22(8):26-30.

[11] 郑晓晓,徐文.基于因子分析法的我国中药类上市公司经营绩效探讨[J].中国药业,2018,27(19):73-76.

[12] 周戈耀,陈文佼,田海玉,等.贵州省医药产业发展现状调查及对策研究[J].中国药房,2017,28(30):4186-4190.

[13] 孙世光,石亚飞,王苏会,等.应用德尔菲法构建中药注射剂安全性评价指标体系[J].中国药房,2015,26(6):729-731.

[14] 陈思超,马小琴.药物临床试验研究护士工作内容指标体系的构建[J].护理学报,2015,22(17):10-14.

[15] 程琮,刘一志,王如德. Kendall 协调系数 W 检验及其 SPSS 实现[J].泰山医学院学报,2010,31(7):487-490.

[16] 王春枝,斯琴.德尔菲法中的数据统计处理方法及其应用研究[J].内蒙古财经学院学报(综合版),2011,9(4):92-96.

[17] 周戈耀,朱昌蕙,常悦,等.中药生产企业自主创新能力评价指标体系研究[J].中国药房,2011,22(31):2881-2883.

[18] 王少娜,董瑞,谢晖,等.德尔菲法及其构建指标体系的应用进展[J].蚌埠医学院学报,2016,41(5):695-698.

Δ 基金项目:国家自然科学基金资助项目(No.81703671);广州市科技计划项目(No.201806020027)

* 硕士研究生。研究方向:中药资源开发与道地性。电话:020-39352327。E-mail:675498029@qq.com

通信作者:副教授,硕士生导师,博士。研究方向:贵细中药的传统鉴别与现代理化评价。电话:020-39352327。E-mail:hongyan203@126.com

(收稿日期:2019-06-27 修回日期:2020-02-05)

(编辑:孙冰)

Study on the Correlation between Morphological Characteristics and Chemical Constituents of Garden Ginseng, Mountain Transplanted Ginseng and Mountain-grown Ginseng Based on “Evaluating Quality from Morphological Characteristics”

DAI Quankuan¹, LI Linyuan¹, XU Guobing², TANG Dan¹, MA Hongyan¹ (1. College of TCM, Guangdong Pharmaceutical University, Guangzhou 510006, China; 2. Anhui Institute for Food and Drug Control, Hefei 230051, China)

ABSTRACT OBJECTIVE: To investigate the correlation between the morphological characteristics and chemical constituents of garden ginseng (GG), mountain transplanted ginseng (MTG) and mountain-grown ginseng (MGG), so as to provide evidence for elucidating the scientific connotation of “evaluating quality from morphological characteristics”. METHODS: A total of 30 batches of GG, MTG and MGG were collected. The contents of 11 saponins (ginsenoside Rg₁, Re, Rg₂, F₁, Rb₁, Rb₂, Rb₃, Rc, Rd, Ro, Rf) were determined by UPLC. The determination was performed on Acquity UPLC[®] BEH C₁₈ column with mobile phase consisted of 0.1% Formic acid solution-0.1% Acetonitrile formate solution (gradient elution) at the flow rate of 0.5 mL/min. The column temperature was set at 35 °C. The detection wavelength was set at 203 nm, and sample size was 5 μL. The content of starch was determined by colorimetry, and the absorbance value was measured at 559 nm with 0.5% iodine-potassium iodide as the color reagent. SPSS 23.0 statistical software was used to perform Pearson relationship analysis for appearance characteristic indexes (number of stem scars, rhizome length, texture) with the contents of 11 kinds of saponins, the content of total saponins, the content ratio of panaxatriol saponin (PPT)/panaxadiol saponin (PPD), the content of starch. RESULTS: The linear relationship between UPLC and colorimetry was good ($r > 0.999$). RSDs of precision, reproducibility and stability tests were all lower than 5%. Average recoveries were 95.17% -105.20% (RSD < 5%, $n = 6$). Except for ginsenoside Rf, the contents of other 10 ginsenosides were positively correlated with the number of stem scars, so were the contents of 11 ginsenosides with the rhizome length ($r > 0$, $P < 0.05$), and they were negatively correlated with the firmness of the texture ($r < 0$, $P < 0.05$). The content of starch in *P. ginseng* was positively correlated with texture firmness ($r = 0.95$, $P < 0.01$). The ratio of PPT/PPD in *P. ginseng* was negatively associated with the number of stem scars and the rhizome length ($r < 0$, $P < 0.05$). CONCLUSIONS: The number of stem scars, the rhizome length and texture porosity of *P. ginseng* are positively associated with the contents of medicinal material ginsenoside; the increase of PPD content in *P. ginseng* was higher than that of PPT with the increase of growth years. The traditional “evaluating quality from morphological characteristics” for *P. ginseng* has a certain scientific connotation, which is more stem scars, longer rhizome and loose texture.

KEYWORDS *Panax ginseng*; Appearance; Characteristics; Ginsenoside; Starch; Evaluating quality from morphological characteristics; Correlation

人参为五加科植物人参(*Panax ginseng* C. A. Mey.)的根及根茎,是一味名贵的补益中药,具大补元气、补脾益肺、生津安神等功效^[1]。人参的活性成分包括人参皂苷、人参多糖等,现代研究表明其具有改善免疫力、抗疲劳、抗衰老、抗心律失常等多种活性^[2]。市场上流通的人参按照生长环境主要可分为3类:园参,是指在搭棚池床里生长的栽培人参^[3];移山参,是指将人参苗移栽到山林中生长,具有部分野山参特征的人参^[3];野山参,目前包括野生人参和播种后自然生长于深山密林15年以上的人参^[4],后者在2015版《中国药典》(一部)中被称为林下山参^[1]。对于人参的优劣鉴别,尤其是野山参的品质鉴别,近年来已有学者开展了一些研究^[5-6]。但在市场流通中,因野山参价格较昂贵,不适合破坏性鉴别,目前仍以“辨状论质”的经验鉴别为主,即通过性状特征鉴别质量优劣^[7-9]。“辨状论质”论是中药传统经验鉴别之精髓^[10],开展中药的性状特征与化学成分的相关性研究,可为“辨状论质”鉴别提供科学依据,对中医药的传承与创新

具有重要意义^[11-13]。

不同种类人参中皂苷类成分和淀粉含量等存在一定差异,且与其生长发育、加工工艺和外观形态等密切相关^[14]。目前关于人参外观性状与内在成分的相关性研究较少,研究发现,在生长年限相同的情况下,主根越细、芦头越长、支根越多的人参中皂苷含量越高^[15]。芦碗个数、芦头长度和质地是鉴别人参品质优劣的3项重要性状指标,这3项性状指标与人参内在化学成分之间是否存在相关性尚有待研究。基于此,本研究测定了园参、移山参和野山参等3类人参共计30个样品中11种单体皂苷和淀粉的含量,并对上述成分含量与主要性状指标进行相关性分析,为探究人参“辨状论质”鉴别的科学内涵提供依据。

1 材料

1.1 仪器

LC-30AD型超高效液相色谱(UPLC)仪(日本Shimadzu公司);UV-3600 plus型紫外-可见分光光度计(岛

津中国分析检测仪器有限公司);XP-205型十万分之一分析天平(瑞士Metler Toledo公司);Elmasonic S450H型超声仪(德国Elma公司);TGL-18KR型高速台式冷冻离心机(上海安亭科学仪器厂)。

1.2 药品与试剂

人参皂苷R_g₁、Re、R_g₂、F₁、Rb₁、Rb₂、Rb₃、Rc、Rd、Ro、Rf对照品均由吉林大学天然药物化学实验室提供(批号分别为1817、1805、1827、1807、1812、1822、1832、1803、1804、1815、1806,使用UPLC法按峰面积归一法计算纯度均不低于98.0%);淀粉(国药集团化学试剂有限公司,纯度:≥99.0%,作对照品用);乙腈、甲酸为色谱纯,碘、碘化钾、甲醇、硝酸钙等其余试剂均为分析纯,水为超纯水。

1.3 药材

30批人参样品收集于长白山产区和药材集散地,由中国人民解放军总医院野山参博物馆副馆长方士福先生和北京同仁堂特聘专家易叶基先生鉴定为五加科植物人参(*P. ginseng* C. A. Mey.)的根及根茎。其中,样品S1~S10为园参,样品S11~S20为移山参,样品S21~S30为野山参,均为全须生晒参规格。部分移山参和野山参的芦头基部是圆芦(即芦碗不明显),其芦碗数由鉴定专家根据碗节痕迹来判断。人参质地程度是结合样品的质感、纵皱纹及切片断面来判断,分为松泡、半实半泡、坚实,依次用数字1、2、3进行赋值。人参样品信息和外观性状特征详见表1。

表1 人参样品信息及外观性状特征

Tab 1 *P. ginseng* information and its appearance and characteristics

编号	种类	芦碗数, 个	芦头长度, cm	质地赋值	编号	种类	芦碗数, 个	芦头长度, cm	质地赋值
S1	园参	3	2.3	3	S16	移山参	11	4.6	1
S2	园参	3	1.8	3	S17	移山参	10	4.2	2
S3	园参	3	0.6	3	S18	移山参	8	3.3	3
S4	园参	3	2.5	3	S19	移山参	12	4.6	3
S5	园参	3	1.2	3	S20	移山参	8	2.7	3
S6	园参	3	1.1	3	S21	野山参	13	4.9	1
S7	园参	3	0.6	3	S22	野山参	15	4.9	1
S8	园参	3	0.9	3	S23	野山参	13	4.4	1
S9	园参	3	2.4	3	S24	野山参	15	6.8	1
S10	园参	3	1.3	3	S25	野山参	13	5.6	2
S11	移山参	8	2.7	2	S26	野山参	15	5.5	2
S12	移山参	12	6.1	2	S27	野山参	13	6.3	2
S13	移山参	9	4.6	3	S28	野山参	17	7.6	1
S14	移山参	9	4.9	1	S29	野山参	14	7.7	1
S15	移山参	10	6.1	2	S30	野山参	15	4.4	1

2 人参中11种单体皂苷的含量测定

采用UPLC法测定11种单体皂苷含量。

2.1 溶液的制备

2.1.1 混合对照品母液 精密称取11种人参皂苷对照品各适量,加70%甲醇制成每1 mL中分别含人参皂苷Rb₁ 3.93 mg、人参皂苷Rb₂ 0.88 mg、人参皂苷Rb₃ 0.85 mg、人参皂苷Rc 2.56 mg、人参皂苷Rd 1.14 mg、人参皂

苷Re 2.50 mg、人参皂苷Rf 0.55 mg、人参皂苷F₁ 0.99 mg、人参皂苷Rg₁ 2.54 mg、人参皂苷Rg₂ 0.13 mg、人参皂苷Ro 4.85 mg的混合对照品母液,于4℃条件下保存,备用。

2.1.2 供试品溶液 取粉碎后的人参样品(过四号筛,下同)约0.2 g,精密称定,置于离心管中,加70%甲醇5 mL浸泡20 min后,于35℃条件下超声(功率:250 W,频率:40 kHz)提取30 min,放冷,称定质量,用70%甲醇补足减失质量,再以5 000 r/min离心8 min,取上清,过0.22 μm滤膜,即得。

2.2 色谱条件

色谱柱:Acquity UPLC[®] BEH C₁₈(2.1 mm×100 mm, 1.7 μm);流动相:0.1%甲酸水溶液(A)-0.1%甲酸乙腈溶液(B),梯度洗脱(0~1 min,90%A;1~1.5 min,90%A→85%A;1.5~2 min,85%A→81%A;2~15 min,81%A→78%A;15~30 min,78%A→68%A;30~40 min,68%A→66%A);流速:0.5 mL/min;柱温:35℃;检测波长:203 nm;进样量:5 μL。

2.3 方法学考察

2.3.1 系统适用性试验 吸取11种人参皂苷混合对照品溶液(取“2.1.1”项下混合对照品母液以70%甲醇稀释至适当浓度)、供试品溶液(批号:S21)、空白溶剂(70%甲醇),按“2.2”项下色谱条件进样测定。结果显示,11种人参皂苷的分离度良好,理论板数均达到定量要求,空白溶剂不干扰分析(图略)。

2.3.2 线性关系考察 精密吸取“2.1.1”项下11种人参皂苷混合对照品母液,以70%甲醇逐级稀释,制成系列质量浓度的线性对照品溶液,按“2.2”项下色谱条件进样测定,记录峰面积。以各对照品质量浓度(X, mg/mL)为横坐标、峰面积(Y)为纵坐标绘制标准曲线,其回归方程和线性范围见表2。

表2 11种人参皂苷的回归方程及线性范围

Tab 2 Regression equation and linear range of 11 kinds of ginsenoside

待测成分	回归方程	R ²	线性范围,mg/mL
人参皂苷R _g ₁	Y=6 086 360.26X+27 494.73	0.999 9	0.025~0.508
人参皂苷Re	Y=5 386 767.01X+28 203.52	0.999 9	0.025~0.500
人参皂苷Rf	Y=6 244 290.01X+23 417.01	0.999 7	0.011~0.546
人参皂苷R _g ₂	Y=6 731 986.63X+17 401.64	0.999 6	0.003~0.128
人参皂苷Rb ₁	Y=4 283 520.05X+26 285.06	0.999 9	0.039~0.786
人参皂苷Ro	Y=5 565 772.86X+12 996.20	0.999 6	0.048~0.485
人参皂苷Rc	Y=4 440 385.06X+4 506.35	0.999 8	0.026~0.512
人参皂苷F ₁	Y=8 329 854.81X+32 812.50	0.999 8	0.002~0.295
人参皂苷Rb ₂	Y=4 617 202.05X+32 812.13	0.999 9	0.018~0.881
人参皂苷Rb ₃	Y=4 579 940.09X+8 092.84	1.000 0	0.008~0.169
人参皂苷Rd	Y=5 049 401.38X+46 298.63	0.999 8	0.011~0.340

2.3.3 精密度试验 精密吸取同一供试品溶液(批号:S21),按“2.2”项下色谱条件连续进样测定6次,记录峰面积。结果,11种人参皂苷峰面积的RSD均小于3%(n=6),表明方法精密度良好。

2.3.4 重复性试验 取同一人参样品粉末(批号:S21)

0.2 g,精密称定,平行6份,按“2.1.2”项下方法制备供试品溶液,再按“2.2”项下色谱条件进样测定,记录峰面积,并按标准曲线法计算各单体皂苷含量。结果,11种人参皂苷含量的RSD均小于5% ($n=6$),表明方法重复性良好。

2.3.5 稳定性试验 精密吸取同一供试品溶液(批号:S21),分别于室温放置0、2、4、8、12、24 h时,按“2.2”项下色谱条件进样测定,记录峰面积。结果,11种人参皂苷峰面积的RSD均小于4% ($n=6$),表明供试品溶液在室温条件下放置24 h内稳定。

2.3.6 加样回收率试验 称取同一已知含量的人参样品粉末(批号:S21)0.1 g,精密称定,平行6份,于每份样品中分别按照1:1的质量比加入人参皂苷R_{G1}、Re、Rf、R_{G2}、Rb₁、Ro、Rc、F₁、Rb₂、Rb₃、Rd对照品各适量,按“2.1.2”项下方法制备供试品溶液,再按“2.2”项下色谱条件进样测定,记录峰面积并计算加样回收率。结果,11种人参皂苷的平均加样回收率在95.17%~105.20%范围内(RSD均小于5%, $n=6$),表明方法准确度良好,详见表3。

表3 加样回收率试验结果($n=6$)

Tab 3 Results of recovery tests($n=6$)

待测成分	平均加样回收率, %	RSD, %	待测成分	平均加样回收率, %	RSD, %
人参皂苷R _{G1}	100.01	1.74	人参皂苷Rc	103.14	4.51
人参皂苷Re	99.09	1.42	人参皂苷F ₁	95.24	3.91
人参皂苷Rf	99.87	3.81	人参皂苷Rb ₂	95.81	4.60
人参皂苷R _{G2}	105.20	4.34	人参皂苷Rb ₃	102.67	4.72
人参皂苷Rb ₁	101.30	2.58	人参皂苷Rd	95.17	4.68
人参皂苷Ro	99.67	2.91			

2.4 样品中11种人参皂苷的含量测定

取30批人参样品(编号:S1~S30)适量,按“2.1.2”项下方法制备供试品溶液,再按“2.2”项下色谱条件进样测定,记录峰面积,按标准曲线法计算11种人参皂苷含量。每批次样品平行2份测定,取均值。人参样品超高效液相色谱图见图1,含量测定结果见表4。

3 人参中淀粉的含量测定

采用比色法测定淀粉含量。

3.1 溶液的制备

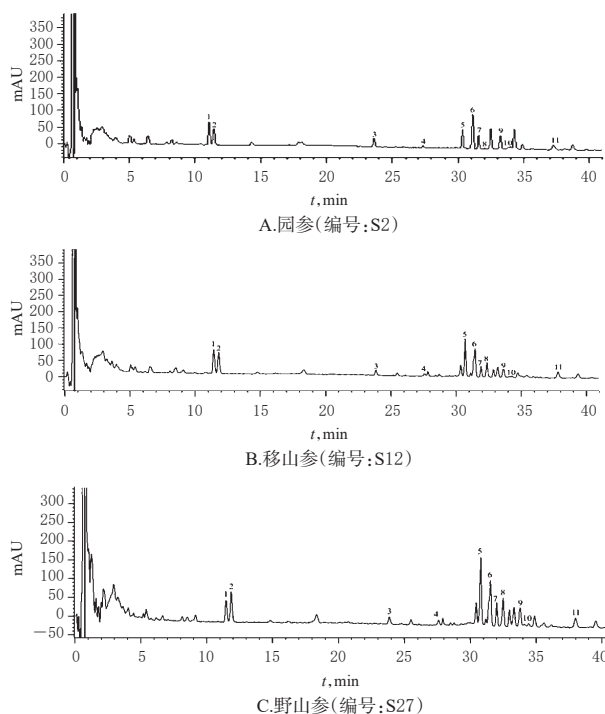
3.1.1 对照品溶液 取淀粉适量,精密称定,加80%硝酸钙溶液制成每1 mL含淀粉0.05 mg的对照品溶液,即得。

3.1.2 供试品溶液 取人参样品粉末(过九号筛,下同)约10 mg,精密称定,精密加入80%硝酸钙溶液5 mL,于沸水浴中加热提取40 min,趁热抽滤,重复提取4次,合并滤液,转移至25 mL量瓶中,冷却后用80%硝酸钙溶液定容,摇匀,即得。

3.1.3 0.5%碘-碘化钾显色试液 精密称取碘500 mg和碘化钾1 000 mg混合,加水溶解并定容至100 mL,密封避光保存,备用。

3.2 测定方法

精密量取供试品溶液1 mL,置于10 mL具塞试管



注:1~11.人参皂苷R_{G1}、Re、Rf、R_{G2}、Rb₁、Ro、Rc、F₁、Rb₂、Rb₃、Rd
Note: 1-11. ginsenoside R_{G1}, Re, Rf, R_{G2}, Rb₁, Ro, Rc, F₁, Rb₂, Rb₃, Rd

图1 人参样品超高效液相色谱图

Fig 1 UPLC chromatograms of *P. ginseng*

中,加入80%硝酸钙溶液稀释至4 mL,混匀后,精密加入0.5%碘-碘化钾显色试液0.2 mL,避光条件下摇匀,进行显色反应。以相应溶剂和反应试剂为空白,采用紫外-可见分光光度计经全波长扫描后,在最大吸收波长559 nm处测定吸光度。

3.3 方法学考察

3.3.1 线性关系考察 精密吸取“3.1.1”项下淀粉标准溶液1.0、1.6、2.2、2.8、3.4、4.0 mL,分别置于10 mL具塞试管中,各加适量80%硝酸钙溶液稀释至4 mL,摇匀后,按“3.2”项下“精密加入0.5%碘-碘化钾显色试液……测定吸光度”操作并测定。以淀粉质量浓度(X , mg/mL)为横坐标、吸光度(Y)为纵坐标绘制标准曲线,得回归方程为 $Y=20.24X+0.011$ ($R^2=0.9991$),表明淀粉质量浓度在0.012 5~0.050 0 mg/mL范围内与吸光度的线性关系良好。

3.3.2 精密度试验 精密量取同一供试品溶液(批号:S1)1 mL,按“3.2”项下方法重复测定6次。结果,吸光度的RSD为0.30% ($n=6$),表明方法精密度良好。

3.3.3 重复性试验 分别精密称取同一人参样品粉末(批号:S1)适量,平行6份,按“3.1.2”项下方法制备供试品溶液,再按“3.2”项下方法测定吸光度并以标准曲线法计算淀粉含量。结果,淀粉含量的RSD为3.73% ($n=6$),表明方法重复性良好。

3.3.4 稳定性试验 精密量取供试品溶液(批号:S1)0.5 mL,按“3.2”项下方法进行显色反应,分别在显色后

表4 30批人参样品中11种人参皂苷和淀粉的含量测定结果($n=2$)

Tab 4 Results of content determination of 11 kinds of ginsenoside and starch in 30 batches of *P. ginseng* ($n=2$)

编号	种类	人参皂苷含量, %											PPT/PPD 比值	总淀粉含量, %	
		R _g	R _e	R _f	R _g	F ₁	R _{b1}	R _{b2}	R _{b3}	R _c	R _d	R _o			总皂苷
S1	园参	0.25	0.22	0.09	0.02	0.00	0.26	0.18	0.02	0.17	0.09	0.45	1.75	0.83	36.25
S2	园参	0.23	0.14	0.07	0.01	0.00	0.22	0.14	0.02	0.14	0.06	0.36	1.38	0.77	36.04
S3	园参	0.07	0.23	0.02	0.03	0.08	0.35	0.13	0.02	0.16	0.08	0.27	1.46	0.60	33.69
S4	园参	0.23	0.30	0.09	0.03	0.04	0.31	0.18	0.02	0.19	0.10	0.50	2.01	0.87	33.67
S5	园参	0.21	0.24	0.08	0.03	0.01	0.22	0.17	0.05	0.15	0.10	0.57	1.85	0.83	36.67
S6	园参	0.26	0.35	0.09	0.03	0.00	0.44	0.28	0.04	0.29	0.13	0.70	2.62	0.62	30.56
S7	园参	0.20	0.30	0.06	0.02	0.03	0.26	0.13	0.01	0.13	0.07	0.48	1.67	1.02	30.30
S8	园参	0.15	0.21	0.04	0.02	0.00	0.24	0.16	0.02	0.17	0.12	0.30	1.45	0.59	32.86
S9	园参	0.17	0.24	0.07	0.02	0.06	0.16	0.08	0.00	0.09	0.05	0.32	1.25	1.47	33.74
S10	园参	0.33	0.26	0.12	0.01	0.08	0.39	0.13	0.01	0.15	0.08	0.38	1.95	1.04	40.67
S11	移山参	0.24	0.22	0.02	0.01	0.01	0.54	0.20	0.03	0.20	0.10	0.21	1.79	0.47	26.01
S12	移山参	0.38	0.37	0.10	0.03	0.08	0.72	0.21	0.04	0.24	0.07	0.56	2.80	0.74	27.45
S13	移山参	0.24	0.26	0.05	0.02	0.03	0.34	0.17	0.03	0.15	0.10	0.49	1.88	0.76	36.41
S14	移山参	0.30	0.46	0.09	0.05	0.14	0.66	0.13	0.01	0.14	0.06	0.58	2.63	1.04	10.29
S15	移山参	0.76	0.31	0.18	0.00	0.02	1.23	0.40	0.07	0.42	0.14	0.88	4.41	0.56	21.70
S16	移山参	0.68	0.35	0.17	0.03	0.02	1.04	0.34	0.06	0.32	0.11	1.04	4.16	0.67	16.82
S17	移山参	0.22	0.23	0.04	0.01	0.03	0.46	0.14	0.01	0.15	0.06	0.34	1.69	0.65	22.41
S18	移山参	0.17	0.27	0.04	0.03	0.06	0.46	0.15	0.01	0.15	0.07	0.39	1.80	0.67	37.69
S19	移山参	0.43	0.41	0.09	0.03	0.18	1.10	0.20	0.04	0.29	0.09	0.50	3.36	0.66	31.47
S20	移山参	0.29	0.34	0.11	0.04	0.12	0.51	0.12	0.01	0.14	0.09	0.45	2.20	1.04	29.96
S21	野山参	0.15	0.36	0.04	0.03	0.01	0.52	0.39	0.06	0.42	0.23	0.30	2.53	0.38	8.25
S22	野山参	0.37	0.36	0.08	0.05	0.22	0.81	0.17	0.02	0.19	0.17	0.46	2.90	0.79	10.68
S23	野山参	0.29	0.33	0.07	0.04	0.14	0.65	0.20	0.05	0.25	0.21	0.52	2.75	0.65	18.33
S24	野山参	0.65	0.77	0.23	0.08	0.43	1.75	0.33	0.06	0.46	0.33	0.95	6.04	0.74	3.66
S25	野山参	0.39	0.36	0.08	0.04	0.27	1.07	0.20	0.06	0.25	0.19	0.52	3.42	0.64	24.00
S26	野山参	0.39	0.34	0.08	0.03	0.10	0.76	0.22	0.02	0.25	0.13	0.59	2.90	0.69	22.88
S27	野山参	0.32	0.54	0.09	0.05	0.14	1.13	0.37	0.10	0.43	0.17	0.72	4.07	0.52	21.31
S28	野山参	0.38	0.45	0.14	0.05	0.40	1.33	0.24	0.08	0.31	0.20	0.74	4.32	0.66	8.15
S29	野山参	0.44	0.42	0.10	0.03	0.03	1.36	0.41	0.08	0.45	0.11	1.08	4.52	0.43	7.84
S30	野山参	0.36	0.29	0.06	0.03	0.05	0.65	0.31	0.05	0.33	0.18	0.60	2.89	0.52	15.28

注:总皂苷为11种人参皂苷的含量之和;PPT/PPD为人参三醇型皂苷(PPT)与人参二醇型皂苷(PPD)的含量之比

Note: total saponins means the sum of 11 ginsenosides contents; PPT/PPD means the ratio of panaxatriol saponin (PPT) content to panaxadiol saponin (PPD) content

室温避光放置0、20、40、60、80、100 min时于559 nm波长处测定吸光度。结果,吸光度的RSD为0.79% ($n=6$),表明供试品溶液在显色后于室温避光条件下放置100 min内稳定性良好。

3.3.5 加样回收率试验 取已知淀粉含量的人参样品粉末(批号:S1)适量,精密称定,平行6份,分别按等量比例加入淀粉对照品,按“3.1.2”项下方法制备供试品溶液,再按“3.2”项下方法测定吸光度并计算加样回收率。结果,淀粉的平均加样回收率为103.86% (RSD=1.51%, $n=6$),表明本方法准确度良好。

3.4 样品中淀粉的含量测定

取30批人参样品(编号:S1~S30)适量,按照“3.1.2”项下方法制备供试品溶液,再按“3.2”项下方法测

定吸光度并以标准曲线法计算淀粉含量。每批次样品平行2份测定,取均值,结果见表4。

4 人参外观性状与人参皂苷、淀粉含量的相关性分析

采用SPSS 23.0统计软件对30批人参样品的外观性状指标(芦头长度、芦碗个数、质地)分别与11种人参皂苷单体含量、总皂苷含量、PPT/PPD比值、淀粉含量测定数据进行Pearson相关性分析,计算人参样品的外观性状指标与其内在化学成分指标的相关系数(r),结果见表5。

表5 人参外观性状指标与其化学成分指标的相关系数
Tab 5 Correlation coefficient between appearance character index and chemical composition index of *P. ginseng*

化学成分指标	外观性状指标		
	芦碗数	芦头长度	质地
人参皂苷R _g 含量	0.54**	0.64**	-0.50**
人参皂苷R _e 含量	0.62**	0.67**	-0.55**
人参皂苷R _f 含量	0.31	0.47**	-0.34
人参皂苷R _g 含量	0.49**	0.42*	-0.51**
人参皂苷F ₁ 含量	0.59**	0.55**	-0.43*
人参皂苷R _{b1} 含量	0.78**	0.84**	-0.65**
人参皂苷R _{b2} 含量	0.55**	0.62**	-0.58**
人参皂苷R _{b3} 含量	0.61**	0.69**	-0.56**
人参皂苷R _c 含量	0.65**	0.70**	-0.61**
人参皂苷R _d 含量	0.62**	0.51**	-0.61**
人参皂苷R _o 含量	0.46**	0.61**	-0.50**
总皂苷含量	0.73**	0.81**	-0.66**
PPT/PPD比值	-0.47**	-0.37*	0.39*
淀粉含量	-0.80**	-0.75**	0.95**

注:*表示 $P<0.05$ (双侧检验);**表示 $P<0.01$ (双侧检验)

Note: * means $P<0.05$ (two-sided test); ** means $P<0.01$ (two-sided test)

从表5可知,这30批样品中人参的芦碗数与除人参皂苷R_f外的其余10种人参皂苷及总皂苷含量、芦头长度与11种人参皂苷及总皂苷含量均呈显著正相关($r>0$, $P<0.05$),即芦碗数越多、芦头越长,则相应的人参皂苷含量越高;其中,人参皂苷R_{b1}含量与性状指标的相关性最强(r 值最高)。因为人参的芦碗数、芦头长度与参龄密切相关(即人参生长年限越长,则芦碗越多、芦头越长),而样品中的这2项性状指标与PPT/PPD比值呈显著负相关($r<0$, $P<0.05$),提示随着人参生长年限的增加,人参中二醇型皂苷含量的增长幅度高于三醇型皂苷。人参的质地坚实程度与淀粉含量呈显著正相关($r=0.95$, $P<0.01$),与除人参皂苷R_f以外的10种人参皂苷含量则呈显著负相关($r<0$, $P<0.05$),这表明人参质地越坚实则其淀粉含量越高,而质地越松泡则其人参皂苷含量越高。

5 讨论

人参“辨状论质”之“状”包括芦、芋、体、腿、皮、纹、须、点等8个部位的形态及质地、味道等^[7-9]。考虑到大部分外观形态难以量化,本文选择了芦头长度、芦碗数

这2项可量化的性状指标来开展研究。传统鉴别观点认为,优质野山参以质地松泡为佳,这表明质地也是性状鉴别的要点之一^[7],故本文以质地松泡、半实半泡、坚实这3个级别分别赋值来量化人参样品的质地。人参品质评价的理化指标主要是人参皂苷,2015年版《中国药典》(一部)中以人参皂苷Rg₁、Re、Rb₁的总量为含量控制标准^[1]。但因人参含有较丰富的皂苷成分,并不限于上述3种,为更全面反映其化学成分信息,本文选择了11种含量较高的人参皂苷作为理化指标之一。另外,从质地角度出发,质地松泡是否代表淀粉含量低?淀粉作为人参的非药效成分,淀粉含量越低是否品质越佳?两者之间的关系少见研究报道,因此本文同时选择了淀粉作为关联度评价指标之一。

园参、移山参和野山参这3类人参因生长环境、年限和人工干预程度的差异而具有优劣之别。业内普遍认为,野山参的生长年限长(至少在15年以上),在野生或仿野生环境中自然生长,人工干预少,质优;园参生长年限短(大多在4~6年),施肥、打农药等人工干预很多,品质较野山参低;移山参品质介于两者之间。在市场中,因它们之间价格差异较大,常出现园参充移山参、移山参充野山参等鱼龙混珠的现象。本研究结果显示,从性状上看,园参芦头短、芦碗数少,而移山参和野山参芦头较长、芦碗数较多;园参和移山参的质地偏硬实,而野山参质地偏松泡。从化学成分上看,野山参的人参皂苷(即药效成分)含量高、淀粉(即非药效成分)含量低;园参的人参皂苷含量低、淀粉含量高;移山参中两类成分含量均介于前两者之间。传统中医观点认为,人参性状以芦头长、芦碗多、质地松泡为优,本文对3类人参共30批样品的分析结果显示,这3项外观性状指标与其内在化学成分具有较强的相关性,即芦碗数、芦头长度与人参皂苷含量呈显著正相关,质地坚实程度与人参皂苷含量呈显著负相关、与淀粉含量呈显著正相关。这反映出人参“辨状”之“辨”芦头长度、芦碗个数、质地来判断质量优劣是有一定的科学依据的。

人参的内在品质与其生长年限、野生程度密切相关。芦碗数和芦头长度可反映人参的生长年限,不过当人参遇到恶劣环境时,有时会出现休眠状态,休眠期间人参不会长出地上茎,因此也无法在芦碗数和芦头长度上表现出来;另外芦头长度还与人参品种(大马牙型、二马牙型、长脖型等)密切相关,所以还需要结合皮质、纹、须等多因素来综合判断参龄^[7]。而质地除了跟人参的生长年限、野生程度有关外,还受采收时间和加工方法的影响^[8],如有些移山参也会表现为质地松泡的海绵体,所以在实际鉴定中还需要结合其他性状特征来综合鉴别移山参和野山参。

本研究发现,在园参、移山参和野山参3类共30批人参中,芦头长度、芦碗数与人参的药效成分(10种单体皂苷含量及其总含量)呈显著正相关,而质地坚实程度

与上述皂苷含量呈显著负相关,这表明人参“辨状论质”中以芦头长、芦碗多、质地松泡为优,具有一定的科学内涵。建议在后续研究中,将人参的其他性状信息采用机器视觉、嗅觉和味觉等技术进行数据量化呈现,同时将传统经验鉴别与现代理化评价相结合,为阐明人参“辨状论质”的科学内涵提供更丰富的依据。

(致谢:感谢方土福先生、夏俊先生、蔡佳良先生、常广义先生、姚丽女士对本研究中样品收集的支持!)

参考文献

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:一部[S]. 2015年版.北京:中国医药科技出版社,2015:8-9.
- [2] QI LW, WANG CZ, YUAN CS. Isolation and analysis of ginseng: advances and challenges[J]. *Nat Prod Rep*, 2011, 28(3):467-495.
- [3] 国家质量监督检验检疫总局. GB/T 22532-2015 移山参鉴定及分等质量[S].北京:中国标准出版社,2015.
- [4] 国家质量监督检验检疫总局. GB/T 18765-2015 野山参鉴定及分等质量[S].北京:中国标准出版社,2015.
- [5] 李林媛,屈玟珊,戴全宽,等.不同生境人参的化学成分比较研究进展[J]. *广东药科大学学报*, 2018, 34(6):803-807.
- [6] 余江峰,李育平,何伟,等.吉产不同生长年限人参中8种主要人参皂苷与人参皂苷Rg₁比值的变化规律研究[J]. *中国药房*, 2019, 30(1):31-35.
- [7] 方土福.野山参性状鉴别技术[M].长春:吉林人民出版社,2010:20-44.
- [8] 陈军力,李跃雄,吴咏梅,等.野山参及其相似品的来源及鉴别要点[J]. *中成药*, 2015, 37(11):2562-2564.
- [9] 李向高,孙桂芳,王丽娟.野山参的鉴别及相关问题的讨论[J]. *中药材*, 2002, 25(4):243-245.
- [10] 谢宗万.中药品种传统经验鉴别“辨状论质”论[J]. *时珍国医国药*, 1994, 5(3):19-21.
- [11] 王晓宇,赵军宁,吴萍,等.基于“辨状论质”的川产姜黄与主要化学成分含量的相关性研究[J]. *中草药*, 2018, 49(24):5929-5937.
- [12] 刘聪,吴加梁,赵娜,等.枳椇子品质与产地和外观性状相关性分析[J]. *中国中药杂志*, 2017, 42(24):4769-4774.
- [13] 秦雪梅,孔增科,张丽增,等.中药材“辨状论质”解读及商品规格标准研究思路[J]. *中草药*, 2012, 43(11):2093-2098.
- [14] ZHANG JK, GAO R, DOU DQ, et al. The ginsenosides and carbohydrate profiles of ginseng cultivated under mountainous forest[J]. *Pharmacogn Mag*, 2013, 9(Suppl 1):S38-S43.
- [15] CHEN YJ, ZHAO ZZ, CHEN HB, et al. Determination of ginsenosides in Asian and American ginsengs by liquid chromatography-quadrupole/time-of-flight MS: assessing variations based on morphological characteristics[J]. *J Ginseng Res*, 2017, 41(1):10-22.

(收稿日期:2019-08-04 修回日期:2020-02-13)

(编辑:段思怡)