

桔梗的真伪鉴别和质量评价方法研究进展[△]

刘春娟^{1*}, 张波^{2#}(1. 枣庄市妇幼保健院药学部, 山东 枣庄 277100; 2. 临沂大学药学院, 山东 临沂 276005)

中图分类号 R93 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2021)11-1403-06

DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2021.11.21

摘要 目的:为中药桔梗的真伪鉴别和质量评价提供参考,保障其临床用药的安全性。方法:从性状鉴别、显微鉴别、理化鉴别和分子鉴别等方面对桔梗的真伪进行鉴别;并从化学成分和安全性两个方面对其质量评价方法进行综述。结果与结论:桔梗真伪鉴别和质量评价方法研究较为广泛,形成了多元化的鉴别和质量评价体系。理化鉴别在桔梗的单味药及复方中的鉴别应用最为广泛,而分子鉴别还可用于其产地鉴别和品种鉴别;紫外分光光度法和指纹图谱技术在桔梗整体质量评价上的应用最广,液相色谱法更适于其指标性成分的检测;桔梗的安全性评价方法则以气相色谱法、气质联用技术、电感耦合等离子体质谱法和原子吸收光谱法为主,分别用于其农药、重金属残留的检测。目前,虽然桔梗的真伪鉴定及质量评价方法较为丰富,但还应进一步围绕“成分-功效”之间的对应关系,建立符合中药“多成分、多靶点、多功效”特性的质量评价体系或基于质量标志物研究(Q-Marker)理念深入研究其质量评价方法。

关键词 桔梗;鉴别;质量评价;化学成分;安全性

桔梗为桔梗科植物桔梗 *Platycodon grandiflorum* (Jacq.) A. DC. 的干燥根,主产于我国东北、内蒙古、安徽、山东等地;其具有宣肺、利咽、祛痰、排脓等功效,多用于咳嗽痰多、胸闷不畅、咽痛音哑、肺痈吐脓等的治疗^[1]。近年来,由于主观掺入或无意混用,市场上出现多种桔梗伪品或误用品^[2][如石竹科植物丝石竹 *Gypsophila oldhamiana* Mig., 又称霞草^[3];又如石竹科植物瓦草 *Silene viscidula* Franch.^[4]和桔梗科植物轮叶沙参 *Adenophora tetraphylla* (Thunb.) Fisch 或沙参 *A. stricta* Miq.^[5]等药用植物的干燥根],加之在桔梗的质量评价历史沿革中出现了“南桔梗”与“北桔梗”的争论^[6],又有品种之差异^[7],加上产地、栽培与野生、生长年限、采收期、炮制加工等诸多不同^[8-12],导致桔梗的质量参差不齐,严重影响其临床用药的安全性与有效性。桔梗为临床常用中药,是我国出口量较多的中药材之一,具有较高经济价值,加强其真伪鉴别和品质评价方法的研究对保障该药材的用药安全性以及促进其进出口贸易具有重要意义。鉴于此,本研究对桔梗的真伪鉴别、质量评价方法进行综述,旨在为其临床安全使用提供保障。

1 真伪鉴别方法

1.1 性状鉴别方法

经比较发现,桔梗与其常见混伪品(如丝石竹、瓦草和南沙参)在形状、大小和表面颜色等3个方面较为相

似,但在表皮特征、断面特征、质地及气味方面具有一定差异。其中,桔梗根茎有数个半月形茎痕,而丝石竹、瓦草和南沙参没有此特征;桔梗断面有裂隙且形成层环、呈棕色,而瓦草皮部无裂隙,丝石竹断面具有同心环纹,南沙参断面裂隙较多;桔梗体轻质脆,而丝石竹体轻质坚实,瓦草体重质脆,南沙参则体轻质松泡;桔梗味甜后苦无麻味,但丝石竹和瓦草均有麻味,而南沙参则仅微甘而无后苦。桔梗与其常见混伪品的性状鉴别特征详见表1。

1.2 显微鉴别方法

中药显微鉴别多从横切面特征和粉末特征2个方面鉴别。桔梗横切面主要特征为:①木栓层细胞含草酸钙小棱晶;②韧皮部乳汁管群散在,乳汁管壁厚且内含微细颗粒状黄棕色物;③木质部导管单个散在或数个相聚,呈放射状排列;④薄壁细胞含菊糖^[1]。丝石竹横切面有同心环纹异常的维管束,薄壁组织中有裂隙且无乳汁管,因此易于鉴别^[13];瓦草虽然含有草酸钙簇晶且导管排列特征与桔梗相似,但不含乳汁管,因此也易于鉴别^[4];南沙参横切面特征与桔梗较为相似,两者均含有乳汁管、草酸钙结晶、菊糖和类似的导管特征,其不同之处在于桔梗的形成层为环形,而南沙参的为弧形,且南沙参木栓层有厚化且呈长方形的木栓细胞环带1~3列,与桔梗有一定区别^[15]。

桔梗粉末特征主要为:①扇形或类圆形的菊糖结晶;②含乳汁管;③导管主要为梯纹和网纹导管;④去皮者无草酸钙簇晶;⑤木薄壁细胞长方形^[1]。丝石竹和瓦草粉末中均含有大量草酸钙簇晶,可据此与桔梗鉴

△ 基金项目:山东省自然科学基金资助项目(No. ZR2019PH071)

* 主管中药师, 硕士。研究方向:中药质量控制与资源。E-mail: 715318687@qq.com

通信作者:副教授, 博士。研究方向:中药质量控制与品质评价。电话:0539-7258639。E-mail: zhangboyxy@lyu.edu.cn

表1 桔梗与其常见混伪品的性状鉴别特征

名称	形状	大小	表面颜色	表皮特征	断面特征	质地	气味	参考文献
桔梗	圆柱形或略呈纺锤形,下部渐细,有的有分枝,略扭曲	长7~20 cm,直径0.7~2 cm	淡黄白色至黄色,不去外皮者表面黄棕色至灰棕色	具纵扭皱纹,有横长的皮孔样斑痕及支根痕,上部有横纹。有的顶端有较短的根茎或不明显,其上有数个半月形茎痕	断面不平整;形成层环棕色;皮部黄白色,有裂隙;木部淡黄色	体轻质脆	气微,味微甜后苦	[1]
丝石竹	圆柱形或圆锥形	直径0.5~3.5 cm	黄白色	有扭纵沟纹,可见残留有微翘起的棕黄色栓皮痕和横向突起的皮孔痕;常有分叉的茎基和多数突起的圆形支根痕	断面不平整;皮层有2~4层相间排列的同心性环纹,纹理似“罗盘”,微隆起;木部黄色;皮部可见裂隙	体轻质坚实	气微,味苦而辣涩,有麻舌感	[3]
瓦草	长圆锥形,有时分枝	长约30 cm,直径0.3~1.2 cm	黄白色或棕黄色	根茎芦头明显,但无半月形茎痕,具横形皮孔及纵皱纹	断面不整齐,显蜡质;外轮皮层黄白色;木部淡黄色	体重质脆	气微,味苦微麻	[4,13]
南沙参	圆锥形或圆柱形,略弯曲,顶端具1或2个根茎	长7~27 cm,直径0.8~3 cm	黄白色或淡棕黄色	凹陷处常有残留粗皮,上部多有深陷横纹,呈断续的环状,下部有纵纹和纵沟	断面不平整,黄白色,多裂隙	体轻质疏松	气微,味微甘	[1]

别^[4]。另外,南沙参粉末中含有石细胞^[15],而桔梗中不含,可作为两者鉴别特征。

1.3 理化鉴别方法

薄层色谱法是较为常用的理化鉴别方法,2020版《中国药典》(一部)^[1]收载的桔梗薄层色谱方法为:以三氯甲烷-乙醚(2:1)为展开剂、硅胶G薄层板为固相载体,通过喷加10%硫酸乙醇溶液并置105℃烤板中进行斑点显色,再与标准药材对照鉴别。除桔梗生品和饮片采用上述方法外,含桔梗的中成药的鉴别也多采用此法,其主要差异在于展开系统不同,如桑菊感冒冲剂使用的展开系统为三氯甲烷-石油醚(4:6)^[16],复方桔梗止咳片的展开系统为环己烷-乙酸乙酯(4:1)^[17],桔梗冬花片的展开系统为氯仿-乙醚(1:1)^[18],四季感冒片的展开系统为三氯甲烷-乙醚(1:1)^[19]。薄层色谱鉴别在桔梗的真伪鉴别中应用十分广泛,但其供试品制备过程较为繁琐,例如需要使用7%硫酸乙醇-水(1:3)加热回流3 h,并需三氯甲烷分步萃取后浓缩,方可应用^[1]。

除薄层色谱法外,韩灵国等^[5]还通过不同溶剂(水、氯仿、乙醇、10% NaOH、10% HCl)提取桔梗后,根据提取物紫外灯下荧光颜色的差异进行桔梗的真伪鉴别。该方法通过多种提取液结果进行综合判定,其准确性较高,但样品制备过程同样较为复杂。

1.4 分子鉴别方法

近年来,分子鉴别技术在中药鉴别领域的应用发展十分迅速,形成了多个具有代表性的理论或技术方法,如分子生药学和DNA条形码技术。ITS基因片段是植物DNA条形码的有效候选基因之一,已广泛应用于中草药的真伪鉴别。赵月梅等^[20]基于桔梗及其混伪品丝石竹和南沙参的ITS序列,通过双参数遗传距离法计算发现,桔梗的种内遗传距离为0.006,而其与南沙参的遗传距离为0.198、与丝石竹的遗传距离为0.328,具有显著差异;另外,通过NJ聚类分析发现,桔梗、丝石竹和南沙参均能独自聚为单系分支。这说明ITS序列分析可实现桔梗及其混伪品的真伪鉴别。

2 质量评价方法

目前,中药质量评价多从化学成分的角度进行,且大致可分为整体评价和代表性成分评价两方面。

对于桔梗的整体质量评价包括水分、总灰分、醇溶性浸出物、挥发油、总皂苷、总黄酮和总多糖等多个指标。罗益远等^[21]即是基于以上多个指标的含量测定并构建TOPSIS模型用于不同产地桔梗的质量优劣评价。桔梗中水分、总灰分和醇溶性浸出物的测定均有《中国药典》通则可寻,且技术均较成熟,并无异议;挥发油的含量测定以气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)为主;总皂苷、总黄酮和总多糖的测定方法均采用紫外分光光度法(UV)。此外,从宏观角度对桔梗进行质量评价的还有指纹图谱技术和红外光谱法(IR)。

对于桔梗的指标性成分的评价则是以其皂苷类成分含量评价为主。目前桔梗中已发现的皂苷类成分多达70余种,其中桔梗皂苷D具有抗炎、抗氧化、抗肿瘤、抗肥胖、神经保护作用等多种生物活性^[22],是桔梗的主要活性物质,亦是历版《中国药典》中规定的指标性成分。桔梗皂苷类成分的含量测定方法主要有高效液相色谱法(HPLC)、酶联免疫吸附测定法(ELISA)和一测多评法等。

2.1 GC-MS法

挥发油是植物化学成分的重要组成部分,其含量的差异与植物种质及其生长环境密切相关,因此通过比较桔梗挥发油的成分组成及含量差异可以从一定程度上反映药材的质量差异。He等^[23]采用GC-MS法检测了我国9个不同产地桔梗挥发油的成分组成,共从中鉴别出了121个化学成分,同时发现不同产区桔梗药材挥发油含量及组成具有一定差异。龚敏等^[24]采用GC-MS法分析了桔梗生品、清炒品和蜜炙品中挥发油的成分组成,发现桔梗不同炮制品之间挥发性成分的差异显著,可为桔梗及其炮制品的质量评价和临床合理用药提供参考。

2.2 UV法

桔梗中总皂苷的含量分析方法多以桔梗皂苷D作

为对照品,并通过UV法进行检测。杨壮等^[25]以桔梗皂苷D为对照品,以香草醛-高氯酸为显色剂,通过UV法比较分析了山东和安徽两大主产区桔梗的质量,发现产区区间和产区不同桔梗药材的总皂苷含量均存在显著差异。

姜登军等^[26]以芦丁为对照品,通过UV法比较分析了重庆不同海拔梯度产桔梗的质量,结果发现不同海拔梯度间桔梗总黄酮的含量差异显著。

桔梗多糖具有抗氧化和抗癌活性,是桔梗的活性组分之一^[27]。黄娇等^[28]采用苯酚-硫酸染色-UV检测法测定了重庆不同产区桔梗药材中的多糖含量,发现桔梗多糖含量在13.06%~58.70%之间;通过主成分分析法判定质量最优的桔梗含糖量也最高;且桔梗总多糖与总黄酮和总皂苷的含量之间呈显著相关性。以上结果说明,桔梗多糖是桔梗质量评价的重要指标成分。

2.3 指纹图谱技术

指纹图谱技术可从整体上反映药材质量,避免了以单个或少数几个指标性成分为依据的中药质量评价略显片面的问题,在中药质量评价领域应用十分广泛。目前所建立的桔梗的指纹图谱主要分为HPLC指纹图谱和聚丙烯酰胺凝胶电泳(PAGE)两类。

产地、品种或生长年限的差异均会导致药用植物基因表达的差异,进而导致其化学成分的差异,最终形成不同质量的药材。指纹图谱技术是以多批次药材的成分分析结果来评价药材质量的一致性 or 稳定性,而HPLC指纹图谱[可串联蒸发光散射检测区(ELSD)或二极管矩阵检测器(PDA)]与PAGE指纹图谱的区别主要在于,前者是以小分子化合物为研究对象,后者则是以蛋白质等大分子为研究对象。桔梗指纹图谱研究情况详见表2。

2.4 IR法

IR法具有快速、无损、无污染以及可视化等优点,可有效反映药材组织上的官能团信息。司雨柔等^[38]结合傅里叶变换IR法和显微IR法对内蒙古、湖南、陕西、安

表2 桔梗指纹图谱技术研究情况

方法	研究对象	结果	参考文献
HPLC-ELSD	不同产地的58批次桔梗	确定17个共有峰,相似度0.353~0.989;鉴别4个成分	[29]
HPLC-ELSD	不同产地的39批次桔梗	确定17个共有峰,相似度0.424~0.861;鉴别1个成分	[30]
HPLC-ELSD	不同产地的12批次桔梗	确定16个共有峰,相似度0.757~0.963;鉴别3个成分	[31]
HPLC-ELSD	不同海拔高度的12批次桔梗	确定8个共有峰,相似度0.888~0.972;鉴别3个成分	[32]
HPLC-PDA	不同产地的15批次桔梗	确定21个共有峰,相似度0.927~0.991;鉴别7个成分	[33]
HPLC-DAD	山东不同产地的10批次桔梗	确定16个共有峰,相似度0.882~0.986;鉴别1个成分	[34]
HPLC-UV	不同产地的18批次桔梗	确定12个共有峰,相似度0.578~0.964;鉴别1个成分	[35]
PAGE	不同产地的1~2年生桔梗共10批次	蛋白质-PAGE图谱差异极小;过氧化物同工酶和酯酶同工酶的PAGE图谱在谱带分布和数量上差异显著	[36]
PAGE	河南不同产地的1~3年生桔梗共10批次	蛋白质-PAGE图谱基本一致;过氧化物同工酶和酯酶同工酶的PAGE图谱数量与活性有差异	[37]

徽等不同产地的9批次桔梗的化学成分整体变化规律进行研究。结果显示,不同产地桔梗的一阶IR光谱图差异不明显,二阶导数IR光谱图中产地特征峰差异明显,且同省内桔梗的成分差异不大,而省间样品的差异明显,说明IR法可用于初步鉴别桔梗产地,可作为桔梗质量评价方法之一。

2.5 HPLC法

HPLC法灵敏度高、重复性好、易于标准化,2010版《中国药典》(一部)首次收录了桔梗皂苷D的HPLC检测方法,并规定其“含量不得少于0.1%”,从而取代了2005版《中国药典》(一部)中重量法的“总皂苷不得少于6.0%”的含量测定标准^[39]。除《中国药典》规定方法以外,多位学者尝试了更多的HPLC条件^[39-48],以期更好地对桔梗进行质量评价,其目的大致分为两类:①同一色谱条件下检测包含桔梗皂苷D在内的更多的皂苷类成分;②检测桔梗中的其他化学成分,可作为其质量评价的有效补充。桔梗中化学成分的HPLC法研究情况见表3。

表3 桔梗中化学成分的HPLC法研究情况

检测方法	目标成分	色谱柱	流动相	检测波长, nm	柱温/漂移管温, °C	载气流速, L/min	参考文献
HPLC-ELSD	桔梗皂苷D	Hypersil ODS2 C ₁₈ (4.6 mm × 250 mm, 5 μm)	乙腈-水, 梯度洗脱		105	1.5	[39]
HPLC-ELSD	桔梗皂苷D、D ₃ 、E	Hypersil C ₁₈ (4.6 mm × 150 mm, 5 μm)	乙腈-水, 梯度洗脱		113	3.0	[40]
HPLC-ELSD	桔梗皂苷D、D ₃ 、E、去芹糖桔梗皂苷D、E	Promasil C ₁₈ (4.6 mm × 250 mm, 5 μm)	含0.2%甲酸的乙腈溶液-水, 梯度洗脱		75	2.5	[41]
HPLC-ELSD	桔梗皂苷E	Waters Nova-Pak C ₁₈ (3.9 mm × 300 mm, 4 μm)	乙腈-水, 梯度洗脱		112	3.2	[42]
HPLC-UV	桔梗皂苷D	Zorbax SB C ₁₈ (4.6 mm × 250 mm, 5 μm)	乙腈-0.4%磷酸溶液(25:75)	210	25		[43]
HPLC-UV	党参炔苷	Introspect C ₁₈ (4.6 mm × 250 mm, 5 μm)	乙腈-水, 梯度洗脱	267	30		[44]
HPLC-UV	桔梗炔苷A、B党参炔苷	Hypersil ODS2 C ₁₈ (4.6 mm × 250 mm, 5 μm)	乙腈-水, 梯度洗脱	210			[45]
HPLC-UV	桔梗皂苷D、去芹糖桔梗皂苷D	Hypersil ODS2 C ₁₈ (4.6 mm × 250 mm, 5 μm)	乙腈-水, 梯度洗脱	210	30		[46]
HPLC-UV	桔梗皂苷D	Hypersil ODS2 C ₁₈ (4.6 mm × 250 mm, 5 μm)	乙腈-水, 梯度洗脱	210	30		[42]
HPLC-UV	木犀草素、芹菜素	Alltima C ₁₈ (4.6 mm × 250 mm, 5 μm)	乙腈-0.5%磷酸溶液(35:65)	340	25		[47]
HPLC-UV	去芹糖桔梗皂苷E、桔梗皂苷E	Hypersil ODS2 C ₁₈ (4.6 mm × 250 mm, 5 μm)	乙腈-水(45:55)	210	25		[48]

2.6 ELISA法

ELISA法是基于抗原抗体的特异性结合反应与酶催化显色反应相结合的检测技术,具有简便快速、高通量等优势,近年来在中药质量快速评价领域应用广泛^[49]。Luo等^[50]以桔梗皂苷D为半抗原,通过高碘酸钠法将其与载体蛋白偶联制备了完全抗原,进一步通过免疫新西兰大耳兔后分离制备了可识别桔梗皂苷D的抗血清,最终基于完全抗原与抗血清建立了桔梗皂苷D的ELISA检测方法。该方法的灵敏度以半数抑制浓度(IC₅₀)计为2.70 μg/mL,检测范围为0.032~2.70 μg/mL;且该方法对其他皂苷类成分(包括桔梗皂苷D₂、D₃、E,去芹糖桔梗皂苷E,远志皂苷D₂)无明显交叉反应,说明其检测结果准确可靠,可用于桔梗的质量评价。

2.7 一测多评法

一测多评法的评价模式是以药材中一种典型成分为参照,通过建立参照物与其他成分之间的相对校正因子(RCF),并根据RCF计算其他成分的含量的方法。该方法可实现利用一个标准品达到多成分同步快速测定的目的,具有经济、稳定、快捷等优点,在中药质量评价领域应用广泛,如今已被2015版《中国药典》(一部)收录^[51]。蒋龄周等^[52]以桔梗皂苷D为内标,通过HPLC-ELSD建立了桔梗皂苷D与桔梗皂苷D₃和桔梗皂苷E的RCF,实现了三者含量的同步检测;进一步通过10批次桔梗药材的验证发现,一测多评法测定结果与外标法一致。

2.8 其他

除上述方法外,其他先进技术[如超高压液相色谱(UPLC)]和先进理念[如质量标志物(Q-Marker)理论]也逐渐应用于桔梗药材的质量评价中。

陈宝等^[53]利用UPLC法同时测定了不同产地桔梗药材中的13种核苷类成分,结果发现,桔梗中含有丰富的核苷类成分,但不同产地样品间核苷类成分含量的差异显著;同时,该方法检测准确、快速、重复性好,为桔梗的质量评价提供了新思路。

Q-Marker理论是刘昌孝院士等在2016年基于中医药理论和植物学科相关理论,以化学生物学技术为手段,系统解析中药有效性的内在化学成分而建立的多元质量评价理论^[54]。韦金玉等^[55]通过系统分析桔梗的质量控制现状及其化学成分组成,从Q-Marker的核心理论出发,推荐桔梗皂苷A、D、D₃、E,桔梗炔苷A、B,党参炔苷,木犀草素,芹菜素,桔梗多糖和苦味氨基酸等为桔梗Q-Marker的首选成分,为进一步评价桔梗的质量提供了参考。

3 安全性评价方法

桔梗作为一种集药、食、赏为一体,具有较高综合经济价值的药用植物,在我国的栽培历史可追溯至20世纪70年代,距今约50年。另一方面,桔梗在朝鲜、韩国、日本等国有较高需求量,是我国主要的出口中药材之一。因此,为追求高产量或便于田间管理,在桔梗的栽培过程中经常会使用农药,常用的以有机氯、有机磷等杀虫剂和扑草净、萘氧丙草胺等除草剂为主,容易导致农药残留,影响桔梗的质量和安全性。再者,由于栽培地区土壤污染或桔梗生产加工过程污染,均会导致桔梗重金属超标,故有必要对重金属含量进行监测,以保障桔梗药材的安全性。

3.1 农药残留检测方法

目前,桔梗中有机氯农药残留的检测主要以气相色谱法(GC)为主,而有机磷杀虫剂或其他广谱杀虫剂以及除草剂的检测以GC-MS法为主。焦阳等^[56]采用分散固相萃取结合GC法建立了检测11种有机氯农药残留的方法并用于3批待出口桔梗的检测,结果发现3批桔梗均无农药残留。该方法检出限低(1.5~9.8 μg/kg)、线性关系好、精密度高,可满足桔梗中农药残留检测的需要。汤军华等^[57]建立了包含有机磷和广谱杀虫剂以及杀螨剂在内的6种农药残留的GC-MS检测方法,结果发现,栽培桔梗较野生品种含有更多农药残留,需引起重视。吴明根等^[58]建立了桔梗药材中扑草净和萘氧丙草胺的GC-MS检测方法,其分别以40%扑草净(0.2、0.4 g/m²)和50%萘氧丙草胺(0.2、0.4 g/m²)处理桔梗,半年后收获药材并检测,发现扑草净残留量分别为0.028 mg/kg和0.036 mg/kg,超出日本和德国等国家标准,而萘氧丙草胺则未检出。

3.2 重金属检测方法

桔梗中重金属的检测方法主要以电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)和原子吸收光谱法(AAS)为主。赵宏苏等^[59]采用ICP-MS法测定了山东、安徽、内蒙古等主产地桔梗中铜、砷、铅、镉、汞等5种重金属的含量,结果发现,其重金属含量均符合《药用植物及其制剂进出口绿色行业标准》的限量规定。同时,在检测过程中ICP-MS法呈现出检测限低、精密度好、干扰少、多种重金属可同时测定等优势,利用此技术检测桔梗中重金属含量简便可行。魏庆红等^[60]利用AAS法测定了出口桔梗饮片铅和镉的含量,结果发现,桔梗中铅含量为0.96 mg/kg,镉含量为0.083 mg/kg;且该方法操作较为简单、检测快速、灵敏度较高,同样适用于桔梗中药材的重金属含量测定。

4 结语

桔梗的主要伪品为丝石竹、瓦草和南沙参,其真伪鉴别方法主要包括性状鉴别、显微鉴别、理化鉴别和分子鉴别。在这些鉴别方法中,以理化鉴别方法准确性较高、结果客观且在单味药及复方中应用最为广泛;分子鉴别方法结果最为准确,且不但可以用于真伪鉴别,还可用于产地和品种鉴别,是现代生药学研究的热点。桔梗的质量评价方法主要包括总体评价和指标性成分评价,其中GC-MS、UV、指纹图谱和IR等技术方法主要用于整体评价,而HPLC、ELISA、UPLC、一测多评法和Q-Marker等技术、方法和理念多是以桔梗中的单个或多个指标性成分为依据进行的质量评价。其中,指纹图谱和HPLC是目前应用最多的质量评价方法,且以桔梗皂苷D为代表的皂苷类成分是桔梗质量评价的主要指标性成分。GC、GC-MS、ICP-MS和AAS等方法多用于桔梗的安全性评价;且通过对目前桔梗的检测发现,其农药残留和重金属残留均符合相应标准,安全性较好。

为进一步完善桔梗的真伪鉴别和质量评价体系,笔者认为应围绕真伪、优劣、安全、有效等核心问题开发高效、实用且符合中药特征的方法。具体可从以下两个方面加强:(1)开发适用于现场化鉴别与评价的技术方法,因为中药的鉴别任务处在中药产业的最前端,往往在中药采购和生产环节应用最多,故简便、高效、现场化的鉴别方法将极大地便利产业化应用;(2)围绕“成分-功效”之间的对应关系,建立符合中药“多成分、多靶点、多功效”特性的质量评价体系,以及基于Q-Marker理念的桔梗质量评价方法。

参考文献

- [1] 国家药典委员会.中华人民共和国药典:一部[S]. 2020年版.北京:中国医药科技出版社,2020:298.
- [2] 高山,马环宇.桔梗及其误用品的鉴别[J].中国中医药现代远程教育,2010,8(10):91.
- [3] 程道福.桔梗与伪品霞草的鉴别[J].中国药业,2003,12(9):61-62.
- [4] 陈优芬.桔梗及其伪品的鉴别[J].中国药业,2010,19(10):74.
- [5] 韩灵国,姬生国.桔梗与常见伪品的鉴别[J].时珍国医国药,2005,16(9):816.
- [6] 陆海洋,彭华胜,桂双英,等.桔梗质量评价的沿革与变迁[J].中国中药杂志,2017,42(9):1637-1640.
- [7] 仇劲,李国清,毕研文,等.不同桔梗品种有效成分比较分析[J].时珍国医国药,2016,27(12):3010-3012.
- [8] 王志芬,苏学合,单成钢,等.不同产区桔梗主要产量性状的比较研究[J].山东农业科学,2007,13(6):57-58.
- [9] 魏建和,杨成民,陈士林,等.桔梗栽培及野生种质遗传多样性的RAPD分析[J].世界科学技术,2006,8(3):37-41.
- [10] 李曾欣,许崇德,韩文彬.不同生长年限对桔梗质量的影响[J].中国中药杂志,2001,26(9):22-23.
- [11] 宋健,包华音,王颖,等.桔梗生长年限和采收期与质量的相关性研究[J].齐鲁药事,2011,30(6):313-315.
- [12] 李丽,肖永庆,于定荣,等.去皮与不去皮桔梗饮片的色谱鉴别[J].中国实验方剂学杂志,2012,18(20):66-68.
- [13] 罗奎林,毕焕新.桔梗伪品丝石竹饮片鉴别[J].时珍国医国药,2000,11(3):226-227.
- [14] 王千枝.桔梗的真伪鉴别[J].黑龙江科技信息,2011,14(3):44.
- [15] 徐玉田.南沙参与桔梗的生药学鉴别[J].云南中医中药杂志,2008,29(9):23.
- [16] 吴佳,石克.薄层色谱法鉴别桑菊感冒冲剂中的桔梗[J].中国药业,2009,18(23):23-24.
- [17] 杨超,邓晓鸿,周娟.复方桔梗止咳片的质量标准研究[J].中国药房,2019,30(22):3074-3078.
- [18] 余敏灵,王世强,蔡德友.桔梗冬花片的薄层色谱鉴别[J].时珍国医国药,2004,15(3):158.
- [19] 郑秀娟,王德伟.四季感冒片中桔梗的TLC鉴别方法的研究与改进[J].黑龙江中医药,2006,48(3):50.
- [20] 赵月梅,程敏,吴珍,等.基于ITS序列对桔梗及其伪品的鉴别[J].陕西农业科学,2018,64(3):76-78.
- [21] 罗益远,蔡中齐,蔡伟,等.基于TOPSIS模型的不同产地桔梗药材质量的综合评价[J].人参研究,2019,31(1):22-25.
- [22] ZHANG Z R, CHAN C W. Multi-target pharmacological effects of platycodin D[J]. Mini-Rev Org Chem, 2017, 14(4):342-347.
- [23] HE M, LI YP, YAN J, et al. Analysis of essential oils and fatty acids from platycodi radix using chemometric methods and retention indices[J]. J Chromatogr Sci, 2013, 51(4):318-330.
- [24] 龚敏,卢金清,刘佳. HS-SPME-GC-MS分析桔梗及其炮制品的挥发性成分[J].中华中医药杂志,2020,35(3):1462-1465.
- [25] 杨壮,田景奎,张琳.比色法测定桔梗中桔梗总皂苷的含量[J].中国现代应用药学,2008,25(1):58-61.
- [26] 姜登军,黄娇.多指标综合评价重庆产不同海拔梯度桔梗药材质量[J].亚太传统医药,2016,12(14):38-40.
- [27] 董增,曹稳根,段红,等.桔梗多糖提取、分离纯化以及生物活性研究[J].基因组学与应用生物学,2018,37(8):3534-3539.
- [28] 黄娇,姜登军.多指标综合评价重庆不同产区桔梗药材的质量[J].江苏农业科学,2016,44(6):389-393.

- [29] 曾静凯,郭青.不同产地桔梗性状、浸出物、桔梗皂苷D含量及HPLC指纹图谱比较[J].中国实验方剂学杂志,2017,23(24):62-70.
- [30] 曾金祥,方香香,朱继孝,等.不同产地桔梗皂苷成分HPLC指纹图谱比较研究[J].世界科学技术(中医药现代化),2015,17(5):1000-1006.
- [31] 李文庭,祝明,马临科,等.桔梗的HPLC-ELSD指纹图谱研究[J].中国实验方剂学杂志,2011,17(22):50-53.
- [32] 黄娇.指纹图谱和主成分分析法评价不同海拔高度的桔梗药材质量[J].食品工业科技,2015,36(13):309-313.
- [33] 张迟,黄戎婕,曾金祥,等.不同产地桔梗HPLC指纹图谱及化学模式识别研究[J].天然产物研究与开发,2020,32(8):1269-1277.
- [34] 宋健,王颖,石俊英.山东地产药材桔梗的HPLC指纹图谱研究[J].中国现代中药,2011,13(9):21-23.
- [35] 李喜凤,杜云锋,谢新年,等.不同产地桔梗药材HPLC指纹图谱及桔梗皂苷D含量测定研究[J].中成药,2010,32(4):529-532.
- [36] 石俊英,巩丽丽,张会敏.不同产地桔梗的聚丙烯酰胺凝胶电泳指纹图谱鉴别研究[J].中国药理学杂志,2007,42(19):1462-1464.
- [37] 李喜凤,薛秋萍,董诚明,等.河南不同产地与年限桔梗的聚丙烯酰胺凝胶电泳分析[J].时珍国医国药,2007,18(1):35-36.
- [38] 司雨柔,高韵,解玫莹,等.不同产地桔梗的红外光谱整体成分鉴别研究[J].化学试剂,2021,43(2):210-215.
- [39] 尤钺,田冬娜,郭建鹏.不同检测器HPLC测定桔梗皂苷D的研究[J].中华中医药学刊,2020,38(7):100-104.
- [40] 叶静,肖美添,汤须崇,等.HPLC-ELSD法测定桔梗中3种桔梗皂苷的含量[J].西安交通大学学报(医学版),2010,31(5):640-642.
- [41] 岳虹,陈芙蓉,王梦丽,等.HPLC-ELSD法同时测定桔梗中5种皂苷含量[J].中国测试,2016,42(1):49-52.
- [42] 夏泉,董婷霞,詹华强,等.HPLC-ELSD法测定不同来源桔梗中桔梗皂苷E的含量[J].药物分析杂志,2006,26(5):637-639.
- [43] 申茹,徐英辉,莫颖华,等.山东省不同区域桔梗药材中桔梗皂苷D的测定[J].现代中药研究与实践,2018,32(4):11-13.
- [44] 刘颖,付程林,李月茹,等.HPLC法测定不同部位、不同产地桔梗中党参炔苷的含量[J].上海中医药杂志,2015,49(7):87-89.
- [45] 陈宝,李新培,霍晓慧,等.HPLC法同时测定不同产地桔梗中3种聚炔类成分[J].药物分析杂志,2018,38(9):1484-1489.
- [46] 李伟,王梓,刘志,等.RP-HPLC同时测定桔梗中去芹糖桔梗皂苷D与桔梗皂苷D[J].中草药,2009,40(11):1823-1825.
- [47] 周秀娟,储晓琴,桂双英,等.高效液相色谱法测定桔梗中木犀草素与芹菜素的含量[J].安徽中医学院学报,2013,32(2):73-75.
- [48] 王梓,李伟,孟昭杰,等.桔梗中去芹糖桔梗皂苷E与桔梗皂苷E的含量[J].药物分析杂志,2010,30(7):1308-1310.
- [49] 张波,南铁贵,孙晴,等.免疫检测技术在中药质量快速评价中的应用[J].中国中药杂志,2017,42(3):420-427.
- [50] LUO S, HE Y F, SUN H X. Establishment of indirect competitive enzyme-linked immunosorbent assay for the detection of platycodin D in radix platycodonis[J]. J Food Drug Anal, 2020, 28(3):399-406.
- [51] 国家药典委员会.中华人民共和国药典:一部[S].2015版.北京:中国医药科技出版社,2015:1127.
- [52] 蒋龄周,龚祖芳.一测多评法同时测定桔梗中3种桔梗皂苷的含量[J].中国现代应用药理学,2017,34(5):729-732.
- [53] 陈宝,王燕华,王玉方,等.UPLC法同时测定不同产地桔梗中13种核苷类成分[J].中药材,2018,41(2):381-384.
- [54] 张铁军,白钢,刘昌孝.中药质量标志物的概念、核心理论与研究方法[J].药学报,2019,54(2):187-196.
- [55] 韦金玉,梁洁,黄冬芳,等.桔梗的质量控制状况及质量标志物预测分析[J/OL].中华中医药学刊,2021[2021-04-26].<http://kns.cnki.net/kcms/detail/21.1546.R.20201019.1840.034.html>.
- [56] 焦阳,郑鹏宇,李俊峰.分散固相萃取-气相色谱法测定桔梗中的多种有机氯农药残留量[J].化学分析计量,2010,19(3):68-70.
- [57] 汤军华,刘昭.气质联用(GC/MS)法测定栽培桔梗中农药残留[J].海峡药学,2011,23(4):68-69.
- [58] 吴明根,李成录,曹炎,等.桔梗根中扑草净和萘氧丙草胺残留量分析[J].安徽农业大学学报,2010,37(2):338-341.
- [59] 赵宏苏,金传山,刘均雨,等.不同主产地桔梗中总皂苷和重金属含量分析[J].现代中药研究与实践,2015,29(1):29-31.
- [60] 魏庆红,罗云,肖风琴,等.原子吸收光谱法测定出口饮片桔梗中铅、镉的含量研究[J].现代中药研究与实践,2012,26(5):14-16.

(收稿日期:2021-01-16 修回日期:2021-04-26)

(编辑:罗 瑞)