

HPLC 指纹图谱-化学计量学筛选岷当归质量评价因子研究

李天媛¹, 李坤玉², 李爽¹, 孙婉婷¹, 姜雨³, 高峰², 王海波¹

(1. 辽宁中医药大学药学院, 辽宁 大连 116600; 2. 河北百草康神药业有限公司, 河北 衡水 053000;
3. 辽宁中医药大学附属医院, 辽宁 沈阳 110032)

摘要:目的 建立当归 HPLC 指纹图谱, 结合化学计量学分析筛选出岷县当归质量评价因子, 为当归药材质量控制提供参考。方法 采用 HPLC 法建立 32 批当归样品指纹图谱。采用聚类分析(CA)、主成分分析(PCA)、正交偏最小二乘法判别分析(OPLS-DA)进行数据分析。结果 HPLC 指纹图谱共标定了 32 批当归样品的 14 个共有峰, 相似度为 0.904~1.000。指出绿原酸、阿魏酸、洋川芎内酯 I、洋川芎内酯 A、藁本内酯 5 个色谱峰。主成分因子综合得分计算结果表明收购自甘肃岷县的当归样品质量较好, 根据 PCA 及 OPLS-DA 结果筛选出峰 3、4、6、11~13 为差异标志物, 结合共有峰指认结果最终选取阿魏酸、洋川芎内酯 I、藁本内酯作为岷县当归质量评价因子, 并以 3 种质量评价因子为变量, 通过计算样品与参照样本间的欧氏距离实现了岷县当归的判别。结论 建立的当归 HPLC 指纹图谱结合 CA、PCA、OPLS-DA 分析方法可以客观、全面、有效地评价当归样品质量; 选取的 3 个成分可用于筛选岷县当归, 可作为岷县当归质量评价因子。

关键词: 当归; HPLC 指纹图谱; 化学计量学; 质量评价因子

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

DOI: 10.13194/j.issn.1673-842X.2025.04.009

HPLC Fingerprint-Chemometric Screening of Quality Evaluation Factors of Angelicae Sinensis Radix in Min County

LI Tianyuan¹, LI Kunyu², LI Shuang¹, SUN Wanting¹, JIANG Yu³, GAO Feng², WANG Haibo¹

(1. College of Pharmacy, Liaoning University of Traditional Chinese Medicine, Dalian 116600, Liaoning, China; 2. Hebei Baicao Kang Pharmaceutical Co. Ltd., Hengshui 053000, Hebei, China; 3. Affiliated Hospital of Liaoning University of Traditional Chinese Medicine, Shenyang 110032, Liaoning, China)

Abstract: Objective To establish an HPLC fingerprint of Danggui (Angelicae Sinensis Radix), evaluate the quality of Danggui (Angelicae Sinensis Radix) in combination with chemometric analysis, and select the quality evaluation factors of Danggui (Angelicae Sinensis Radix) in Min county, so as to provide reference for the quality control of Danggui (Angelicae Sinensis Radix) medicinal materials. **Methods** The HPLC method is used to establish a fingerprint of 32 batches of Danggui (Angelicae Sinensis Radix) samples. Cluster analysis (CA), principal component analysis (PCA) and orthogonal partial least squares discriminant analysis (OPLS-DA) are used for data analysis. **Results** The HPLC fingerprint has calibrated a total of 14 peaks of 32 batches of Danggui (Angelicae Sinensis Radix) samples, with a similarity of 0.904-1.000. Five chromatographic peaks were identified as chlorogenic acid, ferulic acid, senkyunolide I, senkyunolide A and ligustilide. The comprehensive score calculation results of the principal component factors showed that the quality of the Danggui (Angelicae Sinensis Radix) samples acquired from Min county, Gansu province was better. According to the results of PCA and OPLS-DA, peaks 3, 4, 6 and 11-13 were selected as difference markers. Combined with the results of total peak identification, ferulic acid, senkyunolide I and Ligustilide were finally selected as the quality evaluation factors of Danggui (Angelicae Sinensis Radix) in Min county. Finally, the average value of the content of three quality evaluation factors in Danggui (Angelicae Sinensis Radix) in Min county was taken as the reference sample, and the screening of Danggui (Angelicae Sinensis Radix) in Min county was realized by calculating the euclidean distance between the samples and the reference sample. **Conclusion** The established Angelica HPLC fingerprint map combined with CA, PCA and OPLS-DA analysis methods can objectively, comprehensively and effectively evaluate the quality of Danggui (Angelicae Sinensis Radix) samples; the selected three components can be used to screen Danggui (Angelicae Sinensis Radix) in Min county and can be used as Danggui (Angelicae Sinensis Radix) in Min county quality evaluation factors.

Keywords: Danggui (Angelicae Sinensis Radix); HPLC fingerprint; chemometrics; quality evaluation

当归(Angelicae Sinensis Radix)具有补血活血、调经止痛、润肠通便的功效,为临床常用药^[1]。现代

研究表明,当归具有调节血液系统、调节免疫系统、抗炎、抗氧化等^[2-4]药理作用,其活性成分主要有挥

基金项目: 中国中医科学院科技创新工程项目(CI2021A03704); 辽宁省卫生健康委员会中药资源普查项目(2019006)

作者简介: 李天媛(2000-),女,辽宁阜新,硕士在读,研究方向: 中药分析。

通讯作者: 王海波(1977-),男,辽宁沈阳人,教授,硕士研究生导师,博士,研究方向: 中药药效物质分析评价与前处理材料研究。

高峰(1980-),男,黑龙江佳木斯人,副主任药师,硕士研究生导师,硕士,研究方向: 中药资源与本草考证。

发油类、有机酸类、当归多糖等^[5-7]。当归药材主要来源于栽培,主产于甘肃东南部、云南、陕西、四川、湖北等省,其中以甘肃岷县产量多、质量好^[8]。作为药食同源的药材,当归需求量很大,而市售产品质量参差不齐,因此,建立操作简便且准确可靠的质量控制手段尤为重要。

道地性是评价中药质量的综合指标,通过理化分析、仪器分析结合疗效对道地药材进行评价可以使道地药材的道地性数据化、标准化,为药材质量评价提供参考^[9]。刘欢欢等^[10]建立了一种基于补血活性的生物学评价方法,通过与当归的主要药效相关联,对其内在品质进行评价的方法,并对不同产地的当归样品进行补血活性检测,结果表明甘肃岷县所产当归补血活性明显高于其他地区所产当归;唐文文^[11]通过测定当归多糖、挥发油、绿原酸、总阿魏酸、Z-藜本内酯、其他苯酞类(洋川芎内酯I、正丁基苯酞和丁烯基酞内酯的含量之和)含量并以其为权重指标计算综合评定值,结合生物活性检测评价当归品质,发现甘肃岷县综合评价最优,与传统的当归道地性认知一致。

中药指纹图谱可以揭示中药材中所含的活性成分,是评价中药质量的重要手段之一^[12]。张明慧等^[13]建立了甘肃省4个产区2个栽培品种的当归HPLC指纹图谱,结合化学计量学分析筛选出绿原酸、阿魏酸、洋川芎内酯I、洋川芎内酯H、洋川芎内酯A、阿魏酸松柏酯、藜本内酯、丁烯基苯酞8个成分作为区别2个不同栽培品种当归的指标成分,为当归品种鉴别及质量控制提供支撑,但其缺乏对不同产区当归的差异比对及对当归质量优劣的评定;李晓晨等^[14]通过比对当归对照药材与当归样品间的相似度并以阿魏酸为内标物质计算绿原酸、洋川芎内酯I、藜本内酯的相对含量,确定相对含量下限的“质-量”双标分析方法。以上研究建立了多种当归质量评价方法,但均未进行对当归道地产地的特征成分进行判别研究。

本研究旨在通过建立当归药材指纹图谱筛选岷县当归道地性指标成分,找出岷县当归道地性指标成分含量区别于其他产地当归的规律,并制定岷县当归的评判标准以实现优质道地当归的快速筛选。为此本实验分别于甘肃岷县及电商平台收购了32批当归样品,建立了当归HPLC指纹图谱,结合化学计量学分析筛选出岷县当归质量评价因子,并建立了以质量评价因子含量为依据的快速筛选岷县当归的方法,为当归药材质量控制提供参考。

1 材料与仪器

1.1 材料与试剂

绿原酸(批号CHB160418)、洋川芎内酯I(批号CHB231010)、洋川芎内酯A(批号CHB230522)、藜本内酯(批号CHB240107)对照品购于成都克洛玛生物科技有限公司,阿魏酸(批号B2311016)对照品购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司,质量分数不低于98%;乙腈(色谱纯,美国TEDIA天地试剂公司);甲醇(色谱纯)、甲酸(分析纯)购于天津市大茂化学试剂厂;娃哈哈纯净水。

当归样品收购于电商平台(S1~S12)及甘肃岷县(M1~M20),具体药材信息见表1,经辽宁中

医药大学邸学高级实验师鉴定为伞形科植物当归 *Angelicae sinensis* (Oliv.) Diels 的干燥根。

表1 当归样品来源信息表

Table 1 A. sinensis sample source information table

样品编号	购买标示的产地信息	样品编号	产地信息
S1	吉林省长白山	M1	宕昌县八力乡下八力村
S2	山西省	M2	岷县申都乡石家沟村
S3	陕西省	M3	岷县十里镇上干林滩
S4	陕西省	M4	岷县中寨镇出扎口村
S5	云南省	M5	岷县闫井镇阴山里
S6	云南省	M6	岷县中寨镇林家庄子
S7	安徽省安庆市	M7	岷县西江镇扎马村
S8	甘肃岷县	M8	岷县梅川镇蔓菁湾
S9	甘肃省	M9	岷县蒲麻镇徐家沟村
S10	甘肃省	M10	岷县干菜沟
S11	安徽省亳州市	M11	岷县中寨镇红石崖村
S12	甘肃省	M12	岷县西寨镇东沟村
		M13	岷县禾驮镇二沟门村
		M14	岷县申都乡朱家村
		M15	岷县清水镇小湾村
		M16	岷县清水镇鸭鸟沟村
		M17	岷县禾驮镇永进村
		M18	岷县十里镇头岔沟村
		M19	岷县蒲麻镇赵家沟村
		M20	岷县秦许乡坞麻桥村

1.2 仪器与设备

HL-200型高速多功能粉碎机(上海塞耐机械有限公司);KQ5200-DB数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);Acculab Alc-110.4万分之一分析天平;CP225D十万分之一分析天平(德国Sartorius公司);RPL-D2000柱温箱(大连日普利科技仪器有限公司);LC-16型高效液相色谱仪(紫外检测器)(日本岛津公司)。

2 方法与结果

2.1 混合对照品溶液的制备

分别取绿原酸、阿魏酸、洋川芎内酯I、洋川芎内酯A、藜本内酯对照品适量,精密称定,加入甲醇配制成质量浓度分别为1.02、1.30、1.24、1.42、1.60 mg·mL⁻¹的对照品储备液。再分别吸取各对照品储备液适量,加入甲醇配制成绿原酸、阿魏酸、洋川芎内酯I、洋川芎内酯A、藜本内酯质量浓度分别为0.018、0.030、0.010、0.140、0.800 mg·mL⁻¹的混合对照品溶液,4℃保存,备用。

2.2 供试品溶液的制备

取当归样品粉末(过3号筛)0.2 g,精密称定,置具塞锥形瓶中,精密加入70%甲醇20 mL,称定重量,超声提取45 min,再次称定重量,用70%甲醇补足缺失重量,摇匀,滤过,取续滤液,用0.22 μm微孔滤膜滤过,即得。

2.3 色谱条件

色谱条件参考俱蓉^[15]等的研究,经预实验后,得出本实验的最佳色谱条件。采用岛津Shimpack GIST-C₁₈(4.6 mm×150 mm,5 μm)色谱柱;流动相为0.1%甲酸(A)-乙腈(B),梯度洗脱(0~10 min,10%B;10~15 min,10%~20%B;15~20 min,20%B;20~35 min,20%~40%B;35~37 min,40%~50%B;37~50 min,50%~57%B;50~51 min,57%~70%B;51~60 min,

70%~75%B;60~65 min,75%~10%B);检测波长 270 nm;流速 1 mL·min⁻¹;柱温 30 °C;进样量 10 μL。

2.4 当归样品 HPLC 指纹图谱研究

2.4.1 精密度试验

称取编号为 S7 的当归样品粉末 0.2 g,按“2.2”项下条件制备供试品溶液,按“2.3”项分析,测得各共有峰相对保留时间的 RSD 为 0.05%~0.28%,相对峰面积的 RSD 为 0.67%~2.56%,表明仪器精密度良好。

2.4.2 重复性试验

称取编号为 S7 的当归样品粉末 0.2 g,平行 6 份,按“2.2”项下条件制备供试品溶液,按“2.3”项分析,测得各共有峰相对保留时间的 RSD 为 0.17%~0.50%,相对峰面积的 RSD 为 1.33%~2.55%,表明该方法重复性良好。

2.4.3 稳定性试验

称取编号为 S7 的当归样品粉末 0.2 g,按“2.2”项下条件制备供试品溶液,分别于 0、2、4、8、16、24 h 进样,按“2.3”项分析,测得各共有峰相对保留时间的 RSD 为 0.10%~1.39%,相对峰面积的 RSD 为 1.12%~2.76%,表明供试品在 24 h 内稳定。

2.4.4 指纹图谱的建立

分别称取 32 批当归样品粉末各 0.2 g,按“2.2”项下条件制备成当归供试品溶液,按“2.3”项分析。将所得的样品谱图导入《中药色谱指纹图谱相似度评价系统(2012版)》软件中,选取当归样品 S1 作为参照图谱,生成当归药材中药指纹图谱,结果见图 1,共得到 14 个共有峰,经混合对照品比对,指出 5 个共有峰,其中 2 号峰为绿原酸、3 号峰为阿魏酸、4 号峰为洋川芎内酯 I、8 号峰为洋川芎内酯 A、11 号峰为藁本内酯;并进行相似度计算,计算结果相似度均大于 0.904。

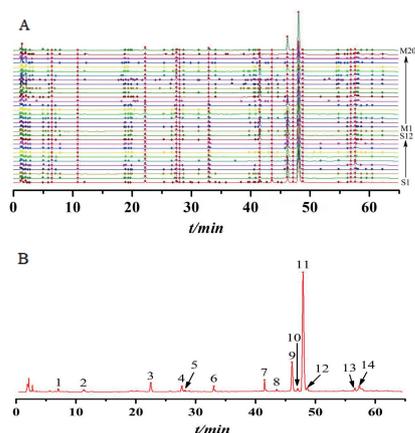


图 1 32 批当归 HPLC 指纹图谱(A) 和对照指纹图谱(B)

Fig. 1 HPLC fingerprint of 32 batches of *A. sinensis* (A) and Reference HPLC fingerprint of *A. sinensis* (B)

2.4.5 32 批当归样品聚类分析(CA)

将得到的 14 个共有峰的峰面积导入 SPSS (25.0 版本) 进行聚类分析。以 32 批当归指纹图谱的 14 个共有峰峰面积为变量,采用组间平均连接法,以欧氏距离平方作为样品的测度,对 32 批药材采用系统聚类分析法进行模式识别分析,结果见图 2。如图所示,当距离刻度为 15 时,32 批当归样品共分为四类,其中样品 M1~M20 聚为一类,样品 S1~S5 和 S9~S12 样品

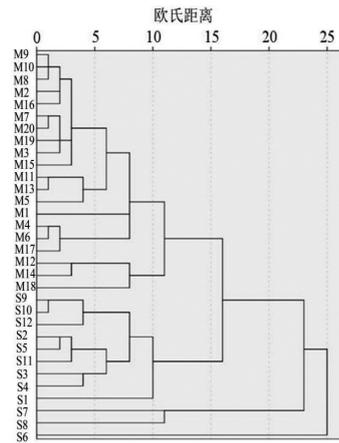


图 2 32 批当归样品聚类分析图

Fig. 2 Cluster analysis chart of 32 batches of *A. sinensis* samples 聚为一类,样品 S7、S8 聚为一类,样品 S6 聚为一类。

2.4.6 主成分分析(PCA)

将得到的 14 个共有峰的峰面积导入 SPSS (25.0 版本),以 32 批当归样品的 14 个共有峰峰面积为变量进行主成分分析,以主成分特征值 ≥ 0.95 为提取标准并生成因子得分系数矩阵。共提取得到 4 个主成分因子,其累计方差贡献率达到了 82.97%,说明 4 个主成分可解释原有变量 82.97% 的信息,可用于评价当归样品。

采用最大方差法得到旋转后的成分矩阵,由矩阵可知各个共有峰对特征值大于 0.95 的主成分的贡献率,主成分因子 1 主要代表了峰 3、6、11;主成分因子 2 主要代表了峰 4、5、12;主成分因子 3 主要代表了峰 7、10、13;主成分因子 4 主要代表了峰 2。

以各主成分对应的贡献率为权重系数,计算综合得分,并进行排序,结果见表 2。其中综合得分大于 1 的有样品 S8、M3、M12、M14 和 M18,说明这几批当归样品质量较好。由表中排序情况可知,编号为 M1~M20 的样品质量普遍优于编号为 S1~S12 的样品。

表 2 32 批当归主成分因子得分和排序

Table 2 Principal component factor score and sequencing of 32 batches of *A. sinensis* samples

样品编号	综合得分	排序	样品编号	综合得分	排序
S1	-1.185	27	M5	-0.671	23
S2	-1.561	32	M6	-0.169	19
S3	-0.936	24	M7	0.688	9
S4	-1.049	25	M8	0.587	11
S5	-1.436	31	M9	0.097	17
S6	0.838	7	M10	0.172	16
S7	-0.575	22	M11	-0.459	21
S8	1.052	5	M12	1.231	4
S9	-1.358	28	M13	-0.227	20
S10	-1.371	30	M14	1.563	2
S11	-1.119	26	M15	0.670	10
S12	-1.365	29	M16	0.384	14
M1	0.421	13	M17	0.193	15
M2	0.548	12	M18	2.116	1
M3	1.307	3	M19	0.824	8
M4	-0.139	18	M20	0.929	6

以 32 批当归样品的 14 个共有峰峰面积为变量,按照聚类分析结果分组,运用 SIMCA 14.1 进行 PCA 分析,生成 PCA 得分矩阵图。结果除 8 号样品外其余数据点均在 95% 置信区间内,整体上看,其聚类

结果与CA基本一致。

2.4.7 正交偏最小二乘法判别分析(OPLS-DA)

以32批当归样品的14个共有峰面积为变量,按照聚类分析结果分组,运用SIMCA 14.1进行OPLS-DA分析,生成OPLS-DA得分矩阵图,以进一步体现组间差异。由得分矩阵图可知,32批当归分为四类,结果与聚类分析及主成分分析结果一致。进一步通过计算各个共有峰的变量VIP值,以VIP值大于1为标准,筛选可以作为样本间相互区分的差异性指标,VIP值大于1的共有峰为峰3、4、6、9、11~14。

2.4.8 岷县当归质量评价因子筛选结果验证

根据PCA及OPLS-DA结果筛选出峰3、4、6、11~13作为岷县当归质量评价因子,并以其峰面积作为变量按2.4.5项下方法进行聚类分析,当距离刻度为15时,样品S6聚为一类,样品S8、M12聚为一类,样品S1~S5、S7、S9~S12聚为一类,样品M1~M11、M13~M20聚为一类;根据现有实验条件,选取上述质量评价因子中已指认出的成分峰3、4、11(分别为阿魏酸、洋川芎内酯I、藁本内酯),以其峰面积作为变量按2.4.5项下方法进行聚类分析,以进一步缩小范围,便于进行岷当归的判别,结果见图3,如图3所示,当距离刻度为15时,样品S6聚为一类,样品S1~S5、S7、S9~S12聚为一类,样品S8、M1~M20聚为一类。

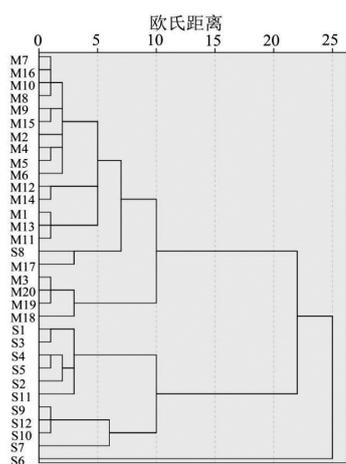


图3 以峰3、4、11为变量的32批当归样品聚类分析图
Fig. 3 32 batches of *A. sinensis* samples cluster analysis chart with peak 3, 4 and 11 as variables

2.5 3种质量评价因子含量测定

2.5.1 线性关系

取“2.1”项下配制好的混合对照品适量,逐级稀释,依次制得7个质量浓度的混合对照品,按“2.3”项分析,以对照品质量浓度为横坐标(X),各对照品峰面积为纵坐标(Y)绘制标准曲线,计算回归方程及相关系数(r),结果见表3,各成分在浓度范围内线性关系良好。

表3 标准曲线回归方程
Table 3 Regression equation of standard curve

成分	线性方程	r	线性范围 ($\mu\text{g/mL}$)
阿魏酸	$Y=15\ 506\ 511.35X+8\ 136.8$	0.999 6	0.16~30.00
洋川芎内酯I	$Y=517\ 115\ 702.58X+2\ 601.7$	0.999 7	0.008 3~10.00
藁本内酯	$Y=12\ 670\ 879.27X+78\ 837.89$	0.999 6	1.53~800.00

2.5.2 精密度试验

按指纹图谱精密度试验计算阿魏酸、洋川芎内酯I、藁本内酯的峰面积RSD均小于2.84%。表明仪器精密度良好。

2.5.3 重复性试验

按指纹图谱精密度试验计算阿魏酸、洋川芎内酯I、藁本内酯的含量RSD均小于2.89%。表明该方法重复性良好。

2.5.4 稳定性试验

按指纹图谱精密度试验计算阿魏酸、洋川芎内酯I、藁本内酯的峰面积RSD均小于2.87%。表明供试品在24 h内稳定。

2.5.5 加样回收率试验

称取编号为S7的当归样品粉末0.1 g,共计6份,以近1:1的比例加入相应成分的对照品,按“2.2”项下条件制备供试品溶液,按“2.3”项分析,测得阿魏酸、洋川芎内酯I、藁本内酯的平均加样回收率分别为101.07%、96.84%、99.18%;RSD分别为2.25%、2.55%、2.56%。

2.5.6 样品测定

按标准曲线计算指纹图谱样品中各待测成分含量,结果见表4。

2.6 基于3种质量评价因子的岷县当归判别

以3种质量评价因子在当归样品中的含量为变量,以当归样品M1~M20的含量平均值作为参照样本(阿魏酸含量为 $1.08\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$;洋川芎内酯I含量为 $0.008\ 1\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$;藁本内酯含量为 $18.69\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$),计算32批当归样品与参照样本之间的欧式距离,计算结果见表4,由表中计算结果可知,欧式距离小于9的当归样品基本可以判定为岷县当归,质量较好。

3 讨论

在供试品制备方法考察中,本实验考察了不同提取溶剂(甲醇、70%甲醇、乙腈、水)、提取方法(超声提取和加压提取)、提取时间(30、45、60 min)、提取溶剂体积(15、20、25 mL)对当归提取效率的影响,以指纹图谱色谱峰数量、峰型和分离度为指标,最终确定采用20 mL 70%甲醇作为提取溶剂,超声提取45 min。在色谱条件考察时,本实验考察了不同测定波长(270、280、316 nm),不同色谱柱:Agilent Eclipse XDB-C₁₈(4.6 mm×150 mm,5 μm)、Welch BoltimateTM C₁₈(4.6 mm×100 mm,2.7 μm)、岛津 Shimpack GIST-C₁₈(4.6 mm×150 mm,5 μm),不同流动相体系(甲醇-水、乙腈-水),为改善峰形在水相中加入了不同浓度的甲酸、冰醋酸、磷酸,最终确定采用岛津 Shimpack GIST-C₁₈(4.6 mm×150 mm,5 μm)色谱柱,以270 nm为测定波长,以乙腈-0.1%甲酸为流动相。

本实验对32批当归样品指纹图谱进行研究,结合化学计量学分析方法,对当归质量进行较为全面、客观的评价。在指纹图谱相似度分析中,32批当归相似度均大于0.904,表明32批当归样品化学成分组成相似,但各成分含量存在差异。聚类分析与PCA得分矩阵图的聚类结果基本一致,均将收购于甘肃岷县的当归样品聚为一类。根据主成分分析结果可见,收购于甘肃岷县的样品质量普遍较佳。根据PCA及OPLS-DA结果筛选出峰3、4、6、11~13为

表4 32批当归样品含量测定结果及欧式距离计算结果

Table 4 Content determination results of 32 batches of *A.sinensis* and Euclidean distance calculation results

编号	阿魏酸/ (mg·g ⁻¹)	洋川芎内酯I/ (mg·g ⁻¹)	藁本内酯/ (mg·g ⁻¹)	欧式距离	编号	阿魏酸/ (mg·g ⁻¹)	洋川芎内酯I/ (mg·g ⁻¹)	藁本内酯/ (mg·g ⁻¹)	欧式距离
S1	0.18	0.019 6	7.50	11.23	M5	0.87	0.009 1	14.00	4.69
S2	0.10	0.005 9	5.81	12.91	M6	1.17	0.012 0	11.84	6.85
S3	0.25	0.020 6	6.62	12.10	M7	1.20	0.007 5	16.60	2.09
S4	0.18	0.015 0	3.46	15.26	M8	1.35	0.010 9	17.96	0.78
S5	0.13	0.011 1	4.46	14.26	M9	1.05	0.007 5	18.34	0.35
S6	0.80	0.045 5	18.77	0.28	M10	1.30	0.006 1	14.36	4.34
S7	0.39	0.046 3	9.55	9.16	M11	0.46	0.005 5	14.81	3.93
S8	0.61	0.027 9	16.98	1.77	M12	0.78	0.009 9	22.56	3.87
S9	0.46	0.028 3	6.39	12.31	M13	0.55	0.010 1	15.47	3.26
S10	0.65	0.030 8	6.36	12.33	M14	0.92	0.010 4	24.14	5.45
S11	0.32	0.007 2	9.71	9.01	M15	0.10	0.006 8	19.83	1.13
S12	0.30	0.029 5	5.09	13.62	M16	1.16	0.007 4	16.96	1.73
M1	0.61	0.011 3	17.65	1.14	M17	1.02	0.020 3	15.99	2.70
M2	1.10	0.000 9	16.72	1.97	M18	1.82	0.005 1	27.59	8.92
M3	1.38	0.002 2	23.67	4.98	M19	1.37	0.004 5	27.17	8.47
M4	1.08	0.011 6	15.35	3.33	M20	1.42	0.003 0	22.86	4.17

差异成分,结合共有峰指认结果最终选取阿魏酸、洋川芎内酯I、藁本内酯作为岷县当归质量评价因子,经聚类分析验证发现所选取的成分可以用于岷县当归的判别,通过计算样品与参照样本(阿魏酸含量为1.08 mg·g⁻¹;洋川芎内酯I含量为0.008 1 mg·g⁻¹;藁本内酯含量为18.69 mg·g⁻¹)间的欧氏距离进行道地判别,欧式距离小于9的样本基本可以判定为岷县当归。

目前有关当归产地判别的研究仅能实现省份判别,程亚茹等^[16]发现当归颜色、气味与挥发油化学指标之间具有显著相关性,并以此为指标实现了甘肃、云南、四川、青海当归的判别;刘阿静等^[17]对30个不同产地当归中氨基酸种类及含量进行分析测定,结合化学计量学实现了甘肃、云南、四川、青海、陕西当归的判别。以上研究未建立产地判别标准,无法实现岷县当归的筛选。

道地药材是中药材质量控制的一项独具特色的综合判断标准的体现,采用现代技术手段探究中药材“道地性”的实质以揭示道地性的本质和规律,以及道地性对中药材质量评价的影响是非常必要的^[18-19]。近年来液相色谱法、近红外光谱检验、DNA鉴定技术等方法已经广泛应用于中药材道地性研究中^[20-22]。通过成分指纹图谱结合化学计量学筛选道地药材特征成分因子,探究道地药材具有道地性的根本原因,结合定量分析,制定道地药材判定标准,有助于中药材道地性与质量评价研究。

本研究基于指纹图谱结合化学计量学实现了岷县当归的筛选,并以当归样品与参照样本的欧式距离为依据建立了以阿魏酸、洋川芎内酯I、藁本内酯为指标的岷县当归判别标准,可以实现岷县当归的快速筛选,为当归道地产区判别与质量评价提供研究支持。◆

参考文献

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典(2020年版一部)[S]. 北京: 中国医药科技出版社, 2020: 139.
[2] 蒯振戎, 朱正飞, 曾宣, 等. 基于虚拟筛选中药当归中抗肿瘤活性成分[J]. 沈阳化工大学学报, 2023, 37(4): 302-309.
[3] 郭双岩, 梁旗, 吕洁丽, 等. 中药当归的药理作用及机制研究进展[J]. 新乡医学院学报, 2023, 40(7): 678-685.

[4] 宋蔚宁, 刘树民, 王萌影, 等. 当归在神经退行性疾病中的研究进展[J]. 中国实验方剂学杂志, 2024, 30(14): 279-287.
[5] 王杨海, 刘璐, 赵瀚年, 等. 当归植物传统药用、香豆素类成分及药理毒理学研究进展[J]. 药学研究, 2023, 42(6): 403-408, 421.
[6] 徐志伟, 李季文, 马新换, 等. 当归不同药用部位的化学成分及药理作用研究进展[J]. 中华中医药学刊, 2024, 42(4): 74-77.
[7] 孙玉虹, 郑明善, 金瑛. 当归挥发油的药理作用及提取工艺研究进展[J]. 吉林医药学院学报, 2023, 44(6): 451-453.
[8] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志[M]. 北京: 科学出版社, 1992: 41.
[9] 郝耀鹏, 吴昌娟, 郭淑红, 等. 药材道地性分析方法的研究进展[J]. 山西农业科学, 2020, 48(6): 994-996, 1000.
[10] 刘欢欢, 张婷, 王敏, 等. 基于体外补血活性测定的当归品质评价新方法探索[J]. 南京中医药大学学报, 2022, 38(12): 1110-1115.
[11] 唐文文. 多指标成分与生物活性相结合的当归品质综合评价[D]. 兰州: 甘肃农业大学, 2023.
[12] 范鑫玉, 吉田, 笔雪艳, 等. 中药指纹图谱分类及评价概述[J]. 黑龙江医药, 2023, 36(6): 1254-1258.
[13] 张明惠, 朱田田, 晋玲, 等. 基于HPLC多指标成分测定及指纹图谱多模式识别的不同产地不同品种当归质量差异分析[J]. 中草药, 2022, 53(19): 6187-6199.
[14] 李晓晨, 李天媛, 包永睿, 等. 基于“质-量”双标的当归质量分析方法研究[J]. 中草药, 2023, 54(22): 7313-7318.
[15] 俱蓉, 杨秀娟, 李响, 等. 当归精准煮散饮片指纹图谱建立及4种成分含量测定[J]. 中国中医药信息杂志, 2022, 29(2): 93-97.
[16] 程亚茹, 石秀佳, 龚焱婷, 等. 基于形性与化学指标关联分析的当归挥发油质量评价和当归产地鉴别[J]. 中国现代中药, 2022, 24(4): 629-637.
[17] 刘阿静, 王娟, 王新潮, 等. 基于氨基酸成分分析与化学计量学的当归品质评价[J]. 理化检验-化学分册, 2023, 59(4): 387-393.
[18] 孙萍萍, 余平, 葛淑瑜. 道地药材对中药质量提升的影响[J]. 中国乡村医药, 2023, 30(20): 23-25.
[19] 彭芙, 彭成. 道地药材“道地性与功效”内在规律的研究探索[J]. 中华中医药杂志, 2022, 37(9): 4914-4918.
[20] 高璐璐, 林锦锋, 徐万帮. 道地药材与广陈皮道地性研究进展[J]. 中国中医药现代远程教育, 2023, 21(19): 198-200.
[21] 武梦园, 彭成, 蒙春旺, 等. 基于指纹图谱和含量测定结合化学计量学发现川芎道地性标志物[J]. 中国中药杂志, 2025, 50(1): 152-171.
[22] 周仔莉, 李鹏, 陈雪琴, 等. 基于多指标成分分析及化学计量学的丹参道地性与饮片等级评价研究[J]. 现代中药研究与实践, 2023, 37(1): 56-63.