

基于 UPLC 多指标测定比较不同来源款冬花药材的质量

张争争^{1,2}, 田 栋^{1,2}, 邢 婕¹, 李震宇^{1*}, 秦雪梅^{1*}

1. 山西大学 中医药现代研究中心, 山西 太原 030006

2. 山西大学化学化工学院, 山西 太原 030006

摘要: **目的** 建立同时测定款冬花药材中 12 种成分的超高效液相色谱 (UPLC) 方法, 并对不同产地药材的质量状况进行评价。**方法** 采用 BEH C₁₈ (100 mm×2.1 mm, 1.7 μm) 色谱柱; 流动相为乙腈 (A)-0.03% 三氟乙酸水 (B), 梯度洗脱, 体积流量 0.5 mL/min, 检测波长 254 nm, 柱温 40 °C。通过计算不同成分的变异系数, 采用聚类分析 (HCA) 和主成分分析 (PCA) 对不同产地的款冬花药材进行分析。**结果** 建立的测定方法符合方法学要求, 款冬花药材中不同成分的变异系数差别较大, 其中金丝桃苷的变异系数达到 0.91。PCA 和 HCA 显示野生款冬和栽培款冬具有明显差异, 其中野生款冬中绿原酸、咖啡酸、芦丁、金丝桃苷、异绿原酸 B、异绿原酸 A、异绿原酸 C、款冬酮等成分量相对较高。**结论** 不同产地款冬花药材存在较大差异, 体现在不同成分的变异范围明显不同, 野生和栽培药材存在差异, 为保证临床用药的安全有效, 款冬花药材间的差异性对临床疗效的影响有待进一步深入研究。

关键词: 款冬花; UPLC; 变异系数; 多元统计; 主成分分析; 聚类分析; 绿原酸; 咖啡酸; 芦丁; 金丝桃苷; 异绿原酸 B; 异绿原酸 A; 异绿原酸 C; 款冬酮

中图分类号: R286.6 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2015)15-2296-07

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2015.15.021

Quality comparison on *Farfarae Flos* from various origins by UPLC based on multi-components content determination method

ZHANG Zheng-zheng^{1,2}, TIAN Dong^{1,2}, XING Jie¹, LI Zhen-yu¹, QIN Xue-mei¹

1. Modern Research Center for Traditional Chinese Medicine, Shanxi University, Taiyuan 030006, China

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006, China

Abstract: Objective To establish a UPLC method for simultaneously determining 12 components and evaluating the quality of *Farfarae Flos* from various origins. **Methods** The UPLC method was achieved by BEH C₁₈ column (100 mm × 2.1 mm, 1.7 μm) using a mobile phase made up of acetonitrile (A)-0.03% trifluoroacetic acid in water (B). The flow rate and detection wavelength were 0.5 mL/min and 254 nm, respectively. The column temperature was 40 °C. Coefficients of variation (CV) were calculated, then PCA and HCA were applied to analyzing *Farfarae Flos* from different origins. **Results** The method for content determination was in agreement with methodological requirements. The results showed that CV values of different components differed greatly, and the hyperoside showed the largest CV value at 0.91. PCA and HCA analysis revealed the wild and cultivated *Farfarae Flos* were different, and the wild samples contained more chlorogenic acid, caffeic acid, rutin, hyperoside, 3,4-dicaffeoylquinic acid, 3,5-dicaffeoylquinic acid, 4,5-dicaffeoylquinic, and tussilagone. **Conclusion** There exist the significant differences among *Farfarae Flos* from various origins, and their CV values are also different. In addition, the wild samples also differ from those of the cultivated ones. To guarantee the safety and effectiveness in clinical, the impact of chemical differences of different *Farfarae Flos* on the clinical efficacy should be further studied.

Key words: *Farfarae Flos*; UPLC; coefficients of variation; multivariate statistical analysis; principal component analysis; cluster analysis; chlorogenic acid; caffeic acid; rutin; hyperoside; 3,4-dicaffeoylquinic acid; 3,5-dicaffeoylquinic acid; 4,5-dicaffeoylquinic; tussilagone

款冬花 *Farfarae Flos* 又称冬花, 为菊科款冬属植物款冬 *Tussilago farfara* L. 的干燥花蕾, 即花序芽。始载于《神农本草经》, 列为中品^[1]; 具有润肺

下气、止咳化痰的功效, 中医临床上主要用于新久咳嗽、喘咳痰多、劳嗽咳血等症^[2]。除具有止咳化痰作用外, 现代研究发现款冬花提取物还有抗氧化、

收稿日期: 2015-02-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (31270008); 山西省高等学校创新人才支持计划

作者简介: 张争争 (1990—), 女, 硕士在读, 研究方向为中药质量控制与评价。E-mail: zhangzxsu@163.com

*通信作者 李震宇, 男, 博士, 副教授, 硕士生导师, 主要从事中药质量控制及活性成分研究。E-mail: lizhenyu@sxu.edu.cn

秦雪梅, 女, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事中药质量控制及新药研发。E-mail: qinxm@sxu.edu.cn

抗菌、 α -葡萄糖苷酶抑制、神经保护等作用^[3-4]。近年来大量化学研究显示款冬花含有三萜皂苷、倍半萜、黄酮、生物碱、色原酮、绿原酸、挥发油等化学成分^[5]。

我国款冬花药材资源主要分布于河北、山西、内蒙古、陕西等省，商品款冬花药材来源有野生和栽培品 2 种。栽培款冬花目前主要产于甘肃的漳县、陇西、渭源，河北蔚县，内蒙古通辽等地；而野生品主要分布于山西北部、甘肃等地。近年来款冬花药材价格上涨导致野生品被大面积采挖而资源枯竭，因此，目前商品款冬花药材主要来源于栽培品。

鉴于款冬花药材来源广泛，系统的质量评价对于用药的安全有效显得尤为重要。2005 年版前的《中国药典》中只有款冬花药材的性状鉴别，《中国药典》2010 年版标准中增加了款冬酮的测定。然而款冬花化学成分复杂，单一的款冬酮成分无法全面评价款冬花的药材质量。多指标测定成为近年来中药材质量控制的发展方向，如人参^[6]、银杏^[7]、金银花^[8]、苍耳子^[9]。对于款冬花的多指标测定方法，杨秀伟等^[10]建立了 HPLC 同时测定款冬花中 9 种成分的方法，杨世艳等^[11]建立了 HPLC 一测多评款冬花中 10 种成分的方法。本实验拟采用 UPLC 建立款冬花 12 种成分的定量测定方法，并对不同产地款冬花药材进行测定，然后通过多种统计学方法对不

同来源款冬花药材的质量状况进行评价。

1 仪器与材料

Waters Acquity UPLC H-Class 系统（PDA 检测器，Waters 公司）；RE-52A 旋转蒸发仪（上海亚荣生化仪器厂）；Sartorius BSA124S 分析天平（德国 Sartorius 公司）；CPA225D 分析天平（德国 Sartorius 公司）。乙醇、甲醇（北京化工厂，分析纯）、乙腈（Fisher，色谱纯），绿原酸（批号 906-33-2）、咖啡酸（批号 20121029）、异绿原酸 B（批号 3022812）、异绿原酸 A（批号 13041309）、异绿原酸 C（批号 13042509）对照品均由成都普瑞法有限公司提供，质量分数 $\geq 98\%$ ；没食子酸（批号 20130729）、芦丁（批号 YM0316SA13）、金丝桃苷（批号 20130428）、槲皮素（批号 YA0806YB13）对照品购自上海绿源有限公司，其质量分数 $\geq 98\%$ ；2,2-二甲基-6-乙酰基苯并二氢吡喃酮、款冬酮、甲基丁酰-3,14-去氢-Z-款冬素酯对照品为实验室自制，经 HPLC 峰面积归一化法测定其质量分数 $> 98\%$ 。

本研究主要收集了内蒙古、河北、山西、甘肃、青海、河南 6 个省共 20 份不同产地的款冬花药材（表 1），经山西大学秦雪梅教授鉴定为菊科款冬属植物款冬 *Tussilago farfara* L. 的干燥花蕾，标本保存在山西大学中医药现代研究中心。

表 1 样品信息

Table 1 Sample information

编号	种植方式	产地	采集时间/年	编号	种植方式	产地	采集时间/年
1	野生	山西岢岚	2010	11	栽培	内蒙古通辽	2011
2	野生	山西浑源	2010	12	栽培	河南	2010
3	野生	山西静乐	2005	13	栽培	甘肃岷县	2010
4	野生	山西	2007	14	栽培	甘肃漳县	2011
5	野生	山西岚县	2010	15	栽培	河北蔚县	2011
6	野生	山西岚县	2009	16	栽培	甘肃和政	2012
7	栽培	河北蔚县	2011	17	栽培	山西沁县	2012
8	栽培	河北	2010	18	栽培	内蒙古通辽	2011
9	栽培	河北张家口	2011	19	栽培	甘肃和政	2012
10	栽培	山西	2010	20	栽培	青海	2011

2 方法

2.1 混和对照品溶液的制备

精密称取各对照品，加甲醇配制成分别含没食子酸 2.6 mg/mL、绿原酸 2.5 mg/mL、咖啡酸 2.6 mg/mL、芦丁 2.7 mg/mL、金丝桃苷 2.8 mg/mL、

异绿原酸 B 2.4 mg/mL、异绿原酸 A 2.6 mg/mL、异绿原酸 C 2.7 mg/mL、槲皮素 1.6 mg/mL、2,2-二甲基-6-乙酰基苯并二氢吡喃酮 2.5 mg/mL、款冬酮 1.5 mg/mL、甲基丁酰-3,14-去氢-Z-款冬素酯 2.0 mg/mL 的对照品贮备液。精密量取上述对照品贮

备液适量,置量瓶中,加甲醇溶解并定容,即得混合对照品溶液。

2.2 供试品溶液的制备

取样品粉末(过四号筛)约 1 g,精密称定,精密加入 95%乙醇 25 mL,称定质量,回流提取 0.5 h,取出,放冷,再称定质量,用 95%乙醇补足减失的质量,滤过,取续滤液 5 mL,减压回收溶剂,用甲醇溶解并定容于 2 mL 量瓶中。过 0.22 μm 微孔滤膜,取续滤液作为供试品溶液。

2.3 色谱条件

ACQUITY UPLC BEH C₁₈ 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 1.7 μm)和 VanGuard BEH C₁₈ 保护柱(20 mm×2.1 mm, 1.7 μm),流动相 A 为乙腈, B 为 0.03% 三氟乙酸水溶液,线性梯度洗脱(0~1 min, 10%~15% A; 1~2 min, 15%~20% A; 2~4 min, 20%~22% A; 4~5 min, 22%~24% A; 5~6 min, 24%~

25% A; 6~8 min, 25%~30% A; 8~9.5 min, 30%~75% A; 9.5~11 min, 75%~95% A; 11~13 min, 95%~10% A), 体积流量为 0.5 mL/min, 检测波长为 254 nm, 柱温为 40 °C, 进样量为 1 μL。

2.4 方法学考察

2.4.1 方法专属性 分别精密吸取混合对照品溶液、供试品溶液各 1 μL, 在上述色谱条件下进样测定, 各个样本在被检测物色谱峰处均无干扰, 表明该方法专属性较强。

2.4.2 线性关系考察 将配条件制好的对照品溶液稀释为系列浓度, 按照“2.3”项下方法进样测定, 进样 1 μL, 记录峰面积, 以峰面积积分值为纵坐标(Y), 对应的对照品质量浓度为横坐标(X), 进行回归分析, 得回归方程。相应的对照品溶液质量浓度范围为线性范围。分别以信噪比 3 和 10 考察检测限(LOD)和定量限(LOQ), 结果见表 2。

表 2 12 种成分的回归方程

Table 2 Regression equation of 12 components

成分	回归方程	<i>r</i>	线性范围/(mg·mL ⁻¹)	LOD/(μg·mL ⁻¹)	LOQ/(μg·mL ⁻¹)
没食子酸	$Y=1 \times 10^6 X-93\ 270$	0.999 3	0.150~2.600	2.300	8.40
绿原酸	$Y=3 \times 10^6 X+29\ 662$	0.999 5	0.760~2.500	4.500	11.60
咖啡酸	$Y=4 \times 10^6 X-61\ 344$	0.999 1	0.260~2.600	2.200	7.66
芦丁	$Y=4 \times 10^6 X-30\ 979$	0.999 0	0.110~2.700	1.300	4.33
金丝桃苷	$Y=5 \times 10^6 X+39\ 499$	0.999 1	0.110~2.800	1.400	4.27
异绿原酸 B	$Y=2 \times 10^6 X+38\ 583$	0.999 5	0.048~2.400	0.600	3.18
异绿原酸 A	$Y=3 \times 10^6 X+2\ 669$	0.999 1	0.052~2.600	0.750	2.76
异绿原酸 C	$Y=3 \times 10^6 X+2\ 105$	0.999 1	0.055~2.700	0.680	2.13
槲皮素	$Y=7 \times 10^6 X-16\ 362$	0.999 4	0.005~1.600	0.082	0.27
2,2-二甲基-6-乙酰基苯并二氢吡喃酮	$Y=447\ 251 X+4\ 463$	0.999 2	0.005~2.500	0.012	0.04
款冬酮	$Y=2\ 125\ 711 X+1\ 479$	0.999 9	0.091~1.550	1.100	3.76
甲基丁酰-3,14-去氢-Z-款冬素酯	$Y=685\ 093 X+6\ 518$	0.999 4	0.050~2.000	0.530	1.67

2.4.3 精密度试验 精密吸取混合对照品溶液 1 μL, 按照“2.3”项下条件测定, 连续进样 6 次。结果没食子酸、绿原酸、咖啡酸、芦丁、金丝桃苷、异绿原酸 B、异绿原酸 A、异绿原酸 C、槲皮素、2,2-二甲基-6-乙酰基苯并二氢吡喃酮、款冬酮、甲基丁酰-3,14-去氢-Z-款冬素酯峰面积的 RSD 分别为 0.51%、0.26%、0.51%、0.40%、0.54%、0.47%、0.40%、0.51%、0.54%、0.47%、0.64%、0.32%, 表明仪器精密度良好。

2.4.4 重复性试验 取 17 号款冬花样品, 照“2.2”项下方法平行制备 6 份供试品溶液, 进样分析, 计算没食子酸、绿原酸、咖啡酸、芦丁、金丝桃苷、异绿原酸 B、异绿原酸 A、异绿原酸 C、槲皮素、

2,2-二甲基-6-乙酰基苯并二氢吡喃酮、款冬酮、甲基丁酰-3,14-去氢-Z-款冬素酯质量分数的 RSD 分别为 1.2%、0.78%、1.5%、1.2%、1.6%、1.7%、1.2%、1.5%、1.6%、1.4%、1.9%、1.0% ($n=6$)。

2.4.5 稳定性试验 取 1 号样品供试品溶液, 分别于制备后 0、2、4、8、12、24 h 注入液相色谱仪, 记录各被测物峰面积。结果没食子酸、绿原酸、咖啡酸、芦丁、金丝桃苷、异绿原酸 B、异绿原酸 A、异绿原酸 C、槲皮素、2,2-二甲基-6-乙酰基苯并二氢吡喃酮、款冬酮、甲基丁酰-3,14-去氢-Z-款冬素酯峰面积的 RSD($n=6$)分别为 1.8%、0.98%、1.8%、1.2%、1.5%、1.3%、0.8%、1.3%、0.6%、1.7%、0.8%、1.8%, 表明供试品溶液室温下放置 24 h 稳定。

2.4.6 加样回收率试验 精密称取 17 号款冬花样品 9 份, 每份 1 g, 分成 3 组, 每组 3 份, 分别向药材中精密添加含绿原酸 2.52 mg/mL、咖啡酸 0.5 mg/mL、芦丁 0.5 mg/mL、金丝桃苷 1.5 mg/mL、异绿原酸 B 5.0 mg/mL、异绿原酸 A 5.0 mg/mL、异绿原酸 C 4.0 mg/mL、槲皮素 0.1 mg/mL、2,2-二甲基-6-乙酰基苯并二氢吡喃酮 0.1 mg/mL、款冬酮 1.0 mg/mL、甲基丁酰-3,14-去氢-Z-款冬素酯 4.0 mg/mL 的混合对照品溶液 1、2、3 mL, 照“2.2”项下方法制备供试品溶液, 按“2.3”项下条件进样测定, 并分别计算其平均回收率。结果没食子酸、绿原酸、咖啡酸、芦丁、金丝桃苷、异绿原酸 B、异绿原酸 A、异绿原酸 C、槲皮素、2,2-二甲基-6-乙酰基苯并二氢吡喃酮、款冬酮、甲基丁酰-3,14-去氢-Z-款冬素酯的平均回收率为 98.74%、103.84%、98.85%、98.55%、98.85%、96.57%、97.51%、99.11%、98.82%、101.21%、98.57%、98.84%, RSD 分别为 1.6%、1.9%、0.98%、1.7%、1.1%、1.7%、2.0%、1.7%、1.2%、1.5%、1.3%、1.7%。

2.5 样品测定

按照“2.2”项下方法制备供试品溶液, 按“2.3”项条件测定, 分别采用外标法计算。

2.6 统计分析

计算不同成分的变异系数(变异系数=标准偏差/平均值)^[12]。以 20 份不同来源药材的 12 种成分的量构建 20×12 的矩阵, 并导入 SIMCA-P 13.0 (Umetrics, umea, Sweden) 软件进行主成分分析(principal component analysis, PCA), 用 SPSS 16.0 软件进行聚类分析。

3 结果与分析

3.1 不同产地款冬花药材的定量测定及变异系数

方法学考察结果表明本研究建立的 UPLC 测定方法符合要求, 色谱图见图 1。然后将其用于 20 批不同产地款冬花药材的测定, 结果见表 3。款冬花样品中质量分数最高的成分为绿原酸, 其质量分数在 3.86~12.92 mg/g, 平均质量分数为 7.49 mg/g, 其次为异绿原酸 A、B、C, 平均质量分数分别为 6.55、5.86、4.48 mg/g。这 4 种成分的量占 12 种测定成分总量的 46%以上。此外, 黄酮类成分芦丁、金丝桃苷的平均质量分数分别为 1.95 mg/g 和 0.69 mg/g。款冬酮是《中国药典》2010 年版规定的款冬花药材质量评价指标成分, 最高质量分数为 1.87 mg/g, 最低质量分数为 0.49

mg/g, 可见 20 批样品均符合《中国药典》2010 年版标准, 但其量远低于绿原酸类成分。由表 3 可见, 同一成分在 20 批款冬花样品中的量明显不同, 且不同成分的变化或波动变化范围也明显不同。为了比较不同成分量的波动差异, 引入一个新的变量, 并将其定义为变异系数, 其数值可以反映某一成分在不同样品的质量分数变异范围。由表 3 可见, 不同成分的变异范围不同, 黄酮类成分金丝桃苷的质量分数变异系数较大, 其中金丝桃苷的变异系数达到 0.91, 而绿原酸类成分的变异系数相对较小。说明款冬花药材中的黄酮类成分可能比绿原酸类成分更容易随产地、采收加工等因素而发生变化。

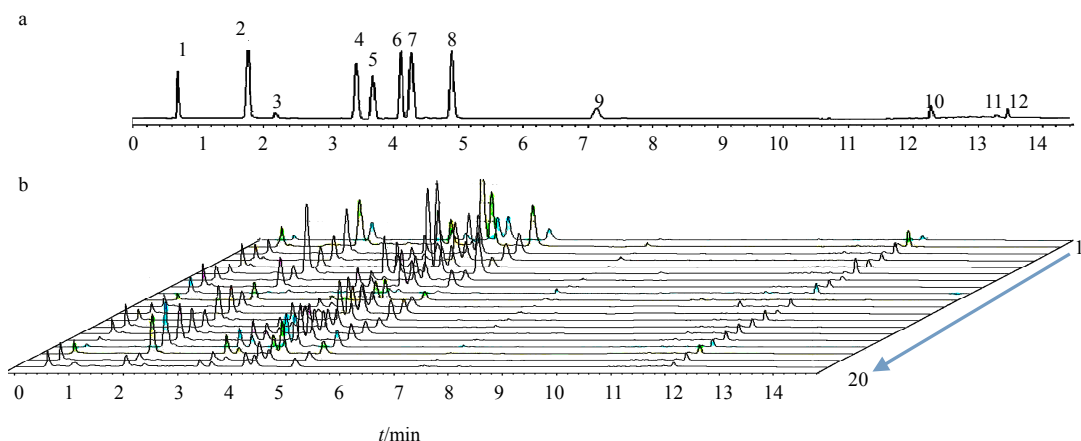
3.2 多元统计分析

为了进一步分析 20 批不同来源款冬花药材之间的质量差异, 以 12 种成分量为变量进行多元统计分析。图 2-a 为 PCA 分析的散点图, 在由 PC1 (63.8%) 和 PC2 (11.5%) 构建的散点图中可以看出, 20 批款冬花药材大致可以分为 2 大类, 位于散点图左半部分的款冬花样本大多为栽培样本, 而位于散点图右半部分的样本大多为野生样本。图 2-b 为 HCA 聚类分析图, 可见 20 批样品也可以分为栽培和野生 2 类。说明野生和栽培品款冬花药材的化学组成存在一定差异。

然后将 20 批款冬花样品分为栽培和野生 2 类, 分别计算 12 种成分在野生和栽培品之间的平均量(图 3)。可见, 野生品的组内差异较大, 而栽培品的组内差异较小。其中绿原酸、芦丁、金丝桃苷等成分在野生品中的量明显高于栽培品中的量($P<0.05$), 而咖啡酸、异绿原酸 B、异绿原酸 A、异绿原酸 C、槲皮素、2,2-二甲基-6-乙酰基苯并二氢吡喃酮、款冬酮等成分虽然在两组间无统计学差异, 但可以看到在野生品中的量有高于栽培品的趋势, 没食子酸、甲基丁酰-3,14-去氢-Z-款冬素酯量在栽培品中有高于野生品的趋势, 但无统计学差异。

4 讨论

本研究建立了 UPLC 同时测定款冬花药材 12 种成分的测定方法, 测定时间缩短为 15 min, 与文献相比所测成分增加了没食子酸和槲皮素。采用所建立的方法对 20 批不同来源款冬花药材样本的量测定结果表明, 款冬花药材中含有的绿原酸类成分高于其他成分, 质量分数占到 12 种成分的 46%以



1-没食子酸 2-绿原酸 3-咖啡酸 4-芦丁 5-金丝桃苷 6-异绿原酸 B 7-异绿原酸 A 8-异绿原酸 C 9-槲皮素 10-2,2-二甲基-6-乙酰基苯并二氢吡喃酮 11-款冬酮 12-甲基丁酰-3,14-去氢-Z-款冬素酯, 下同

1-gallic acid 2-chlorogenic acid 3-caffeic acid 4-rutin 5-hyperin 6-isochlorogenic acid B 7-isochlorogenic acid A 8-isochlorogenic acid C 9-quercetin 10-2,2-dimethyl-6-acetylchromanone 11-tussilagone 12-7-(3'-ethylcrotonoyloxy)-1a-(2'-methyl-butyryloxy)-3,14-dehydro-Z-notonipe-tranone, same as below

图1 混合对照品 (a) 和 20 批不同产地款冬花样本 (b) 的 UPLC 图谱

Fig. 1 UPLC of mixed reference substances (a) and 20 batches of *Farfarae Flos* from different origins (b)

表3 不同产地款冬花药材中 12 种成分质量分数

Table 3 Contents of 12 components in *Farfarae Flos* from different origins

样品	质量分数/(mg·g ⁻¹)											
	没食子酸	绿原酸	咖啡酸	芦丁	金丝桃苷	异绿原酸 B	异绿原酸 A	异绿原酸 C	槲皮素	2,2-二甲基-6-乙酰基 苯并二氢吡喃酮	款冬酮	甲基丁酰-3,14-去 氢-Z-款冬素酯
1	2.69	9.65	0.94	3.77	1.76	8.33	7.16	7.04	0.031 1	0.024 5	1.38	10.85
2	2.46	8.14	0.46	2.36	0.87	6.39	7.08	5.06	0.006 9	0.012 7	0.91	6.72
3	3.15	8.72	0.64	0.32	0.05	1.55	1.24	2.74	0.035 8	0.031 4	1.26	10.14
4	2.83	7.26	0.39	0.74	0.34	6.71	6.98	6.21	0.016 6	0.028 8	0.49	2.02
5	3.66	4.67	0.48	1.27	0.17	3.98	5.24	2.08	0.018 1	0.011 8	0.76	7.92
6	4.54	7.54	0.59	1.42	0.49	6.31	4.42	3.14	0.009 3	0.014 1	1.73	6.19
7	6.83	6.12	0.42	1.56	0.67	5.19	5.75	4.29	0.006 2	0.004 4	0.83	2.28
8	6.81	6.68	0.41	1.84	0.49	5.14	3.21	4.48	0.012 8	0.017 2	0.87	3.62
9	5.03	5.53	0.41	1.55	0.24	4.86	3.77	2.51	未检测到	0.004 5	0.92	4.47
10	4.47	12.92	0.53	4.76	2.17	11.30	10.38	10.46	0.021 7	0.002 5	1.06	3.51
11	6.31	8.56	0.49	1.28	0.17	6.01	5.18	2.41	0.036 1	0.008 7	0.81	2.05
12	4.73	8.55	0.43	2.58	0.88	9.84	7.78	7.09	0.017 1	0.005 6	1.11	3.74
13	5.35	4.79	0.42	1.23	0.19	3.97	2.71	2.52	0.008 4	0.002 9	1.87	4.34
14	6.92	7.52	0.41	1.03	0.18	6.91	5.19	3.33	0.008 5	0.003 6	0.72	3.74
15	4.95	10.04	0.54	2.27	1.26	9.22	8.26	4.71	0.007 1	0.008 9	0.96	6.05
16	4.16	6.55	0.41	2.76	0.86	6.21	6.89	4.09	0.006 3	0.003 7	1.03	5.57
17	2.77	7.16	0.42	2.51	1.11	6.69	6.49	4.07	0.007 1	0.008 7	0.84	4.21
18	5.71	6.43	0.41	2.56	0.46	4.41	6.65	3.01	0.008 3	0.003 4	0.86	4.89
19	6.83	5.17	0.47	1.31	0.16	4.72	3.84	2.18	0.006 7	0.002 4	1.07	4.51
20	5.42	3.86	0.44	1.22	0.17	3.74	3.04	2.29	0.006 1	0.002 1	0.98	4.15
平均值	5.12	7.49	0.62	1.95	0.69	5.86	6.55	4.48	0.014 2	0.010 2	1.49	5.04
标准差	1.22	1.42	0.15	1.07	0.62	2.41	2.18	2.14	0.010 1	0.007 5	0.32	3.31
变异系数	0.24	0.39	0.26	0.55	0.91	0.41	0.49	0.51	0.007 1	0.007 6	0.35	0.59

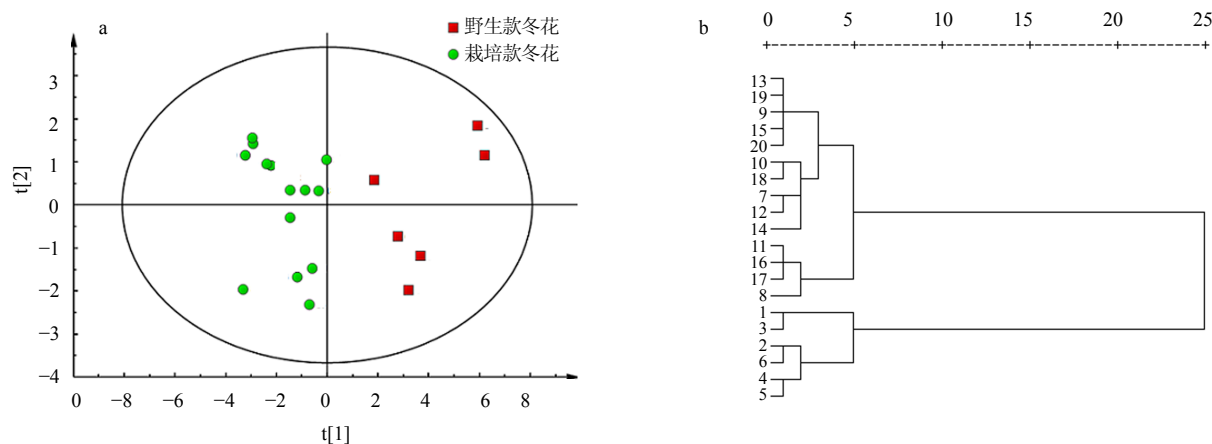


图 2 PCA 散点图 (a) 和不同产地款冬花的聚类分析 (b)

Fig. 2 PCA score plot (a) and cluster analysis of *Farfarae Flos* from different origins (b)

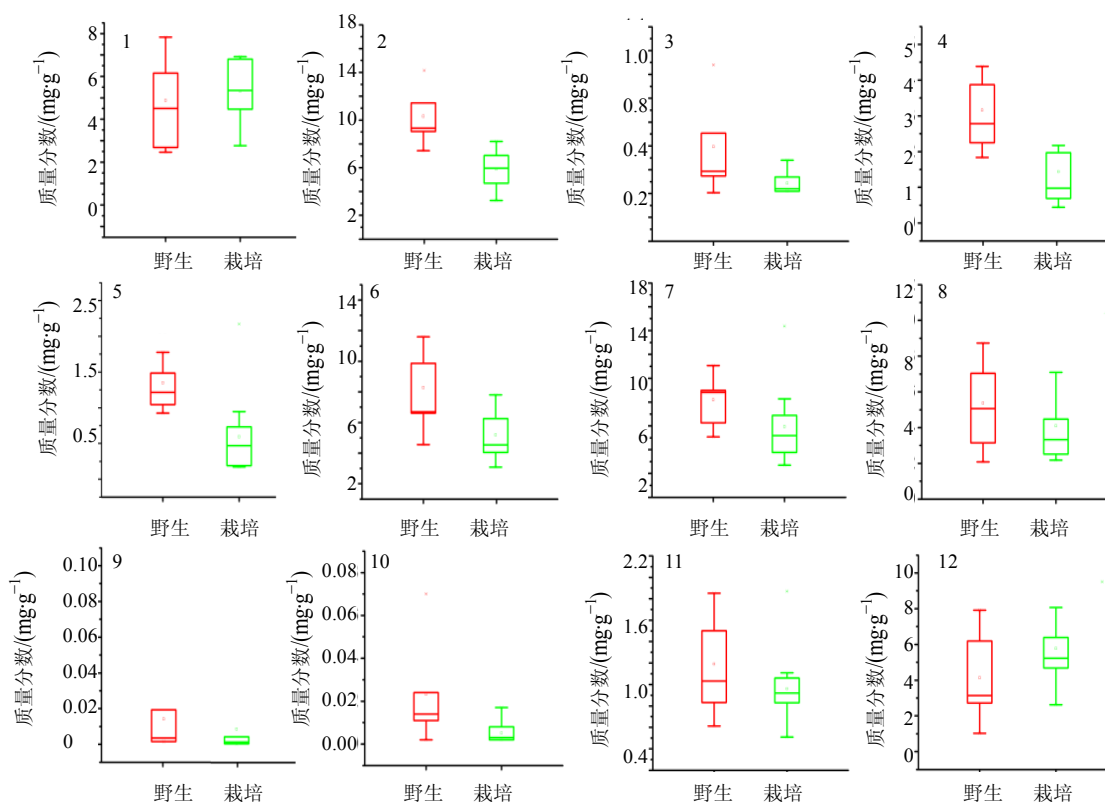


图 3 不同产地款冬花 12 种成分箱图

Fig. 3 Box plot contents of 12 components in *Farfarae Flos* from different origins

上。同一成分在不同产地款冬花药材间也存在明显差异,不同成分的变异系数也明显不同。黄酮类成分金丝桃苷的变异系数大于其他成分,其变异系数达到 0.91,说明该成分可能更容易受生长、采收加工等外界环境影响发生变化。款冬花是中医临床和中药工业的常用药材,不同来源药材间由于生长环

境、采集加工方式等导致的化学差异性客观存在。今后的研究重点应分析哪些成分的量变异对于药材的药效以及临床应用疗效影响较大,这类成分在建立药材质量标准时应重点考虑。此外,对于变异系数大的成分,引起质量分数波动的原因也值得进一步深入研究。

近年来由于野生资源的枯竭和药材需求量的增加,很多药材的来源都由野生变为种植。本研究结果显示款冬花栽培和野生品存在一定差异,且生长栽培方式间的差异大于产地之间的差异。结果显示,野生品款冬花药材中绿原酸、芦丁、金丝桃苷等成分量高于栽培品,本课题组前期研究结果显示,这些成分可能与款冬花的止咳化痰作用密切相关^[13]。说明款冬花药材野生品的质量可能优于栽培品,但该结论尚需进一步通过药理实验证实。本研究提示生长方式引起的药材质量变化值得进一步深入研究。

参考文献

- [1] 肖培根. 新编中药志 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [2] 中国药典 [S]. 一部. 2010.
- [3] Gao H, Huang Y N, Gao B, *et al.* α -Glucosidase inhibitory effect by the flower buds of *Tussilago farfara* L. [J]. *Food Chem*, 2008, 106(3): 1195-1201.
- [4] Park H R, Yoo M Y, Seo J H, *et al.* Sesquiterpenoids isolated from the flower buds of *Tussilago farfara* L. inhibit diacylglycerol acyltransferase [J]. *J Agric Food Chem*, 2008, 56(22): 10493-10497.
- [5] 刘玉峰, 杨秀伟. 款冬花药材的HPLC化学成分指纹图谱研究 [J]. *药学报*, 2009, 44(5): 510-514.
- [6] 郭冲, 郜玉钢, 臧埔, 等. HPLC法同时测定人参及其制剂中16种人参皂苷 [J]. *中草药*, 2014, 45(14): 2009-2013.
- [7] 刘晓谦, 王跃生, 罗晓健, 等. HPLC-ELSD法测定不同厂家银杏叶提取物中4种银杏内酯的含量研究 [J]. *江西中医学院学报*, 2008, 20(1): 89-90.
- [8] 李淼, 王永香, 孟谨登. HPLC法测定金银花中新绿原酸等8种成分的量 [J]. *中草药*, 2014, 45(7): 1006-1010.
- [9] 朵睿, 刘玉红, 王明奎, 等. HPLC同时测定苍耳子中6个化学成分的含量 [J]. *药物分析杂志*, 2013, 33(1): 78-82.
- [10] 李玮, 杨秀伟. HPLC法同时测定款冬花中9个主要成分的含量 [J]. *药物分析杂志*, 2012, 32(9): 1517-1524.
- [11] 何兵, 刘艳, 杨世艳, 等. 一测多评同时测定款冬花中10个成分的含量 [J]. *药物分析杂志*, 2013, 33(9): 1518-1524.
- [12] 朱田田, 王引权, 郭俊霞. 基于变异系数权重的中药质量综合评价模糊物元模型 [J]. *中药材*, 2008, 31(1): 139-142.
- [13] Li Z Y, Zhi H J, Zhang F S, *et al.* Metabolomic profiling of the antitussive and expectorant plant *Tussilago farfara* L. by nuclear magnetic resonance spectroscopy and multivariate data analysis [J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2013, 75(5): 158-164.