

UPLC 结合化学计量法对不同产地黄芪的快速鉴别

贺敬霞^{1,2}, 牟倩倩^{1,2}, 张建琪^{2,3}, 田茜¹, 何晨¹, 尹蓉莉^{1*}, 李化^{2*}

1. 成都中医药大学药学院, 四川 成都 611137

2. 中国中医科学院中药研究所, 北京 100700

3. 西华大学生物食品工程学院, 四川 成都 610039

摘要: 目的 建立 UPLC-DAD 法测定黄芪中 4 种黄酮类成分的测定方法, 结合化学计量学方法快速鉴别黄芪的产地。方法 采用 UPLC 法测定 5 个省份 20 批黄芪药材中毛蕊异黄酮苷、芒柄花苷、毛蕊异黄酮、芒柄花素 4 种黄酮类成分, 运用聚类分析、主成分分析、判别分析方法综合分析不同产地黄芪质量。结果 以毛蕊异黄酮苷、芒柄花苷、毛蕊异黄酮、芒柄花素 4 种黄酮类成分的含量为标准, 进行聚类分析与主成分分析, 两者结果一致, 可将不同黄芪产地区分为 3 大类。判别分析进一步以 Fisher 判别函数的形式将内蒙古、四川、吉林产地较准确进行区分, 甘肃与陕西的样品出现了误判, 初始分组的正确率为 85%。结论 UPLC 结合化学计量法可快速、准确鉴别黄芪产地, 研究结果也可为不同产地黄芪的质量评价提供科学的依据。

关键词: 黄芪; 黄酮; UPLC; 聚类分析; 主成分分析; 判别分析; 产地

中图分类号: R286.6 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2017)01-0179-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2017.01.025

Rapid identification of *Astragali Radix* from different origins by UPLC combined with chemometrics methods

HE Jing-xia^{1,2}, MOU Qian-qian^{1,2}, ZHANG Jian-qi^{2,3}, TIAN Qian¹, HE Chen¹, YIN Rong-li¹, LI Hua²

1. College of pharmacy Chengdu college of TCM, Chengdu 611137, China

2. Institute of Chinese Materia Medica, China Academy of Chinese Medical Sciences, Beijing 100700, China

3. Bio and Food Engineering of College, Xihua University, Sichuan, Chengdu 610039, China

Abstract: Objective To determine the contents of four flavonoids in *Astragali Radix* by UPLC-DAD method, and to rapidly identify their origins using chemometric method. **Methods** UPLC method was used for determining calycosin-7-O- β -D-glycoside, ononin, calycosin, and formononetin in 20 batches of *Astragali Radix* from five provinces. Three methods, such as clustering analysis, principal component analysis, and discriminant analysis were compared for comprehensive quality evaluation of *Astragali Radix* from different places. **Results** Origins of *Astragali Radix* were successfully divided into three categories by cluster analysis and principal component analysis, based on the contents of the tested flavonoids. Discriminant analysis could accurately distinguish some origins, such as the Inner Mongolia Autonomous Region and Sichuan and Jilin Provinces, while Shaanxi and Gansu Provinces appeared false classification. The correct rate of the initial group was 85%. **Conclusion** UPLC combined with chemometric method could be used for rapid and accurate identification of origins of *Astragali Radix*, which also provided the scientific basis for the quality evaluation of *Astragali Radix* from different origins.

Key words: *Astragali Radix*; flavonoids; UPLC; cluster analysis; principal component analysis; discriminant analysis; origins

黄芪为豆科植物蒙古黄芪 *Astragalus membranaceus* (Fisch.) Beg. var. *mongholicus* (Bge.) Hisao 或膜荚黄芪 *Astragalus membranaceus* (Fisch.)

Beg. 的干燥根, 具有益气固表、利水消肿、托疮生肌等功效。黄芪含有皂苷、黄酮类与多糖类等多种活性成分^[1-3]。研究表明黄酮类成分具有多种药理作

收稿日期: 2016-07-16

基金项目: 国家自然科学基金项目 (81202903, 81573534); 国家中医药管理局中医药行业科研专项 (201407003)

作者简介: 贺敬霞 (1990—), 女, 硕士在读, 研究方向为中药制剂新工艺与新技术研究。Tel: 18801415280 E-mail: hejingxia123@163.com

*通信作者 尹蓉莉, 女, 硕士, 博士生导师, 研究方向为中药新制剂与新工艺研究。Tel: (028)68289191 E-mail: yinronglili@163.com

李化 (1976—), 女, 博士, 副研究员, 主要从事中药及其复方的质量评价与药效物质基础的研究。

Tel: (010)64014411-2848 E-mail: lihua621@hotmail.com

用,如抗氧化、抗衰老、抗肿瘤、抗炎等,已广泛运用于多种慢性疾病的治疗与研究中^[4-5]。而黄芪中富含黄酮类成分,如毛蕊异黄酮、毛蕊异黄酮苷、芒柄花苷、芒柄花素,目前黄芪中这 4 种成分的研究报道较多,且在黄芪质量评价方面,多选择这 4 种成分作为评价指标^[6-8]。

黄芪在我国分布较为广泛,中国大部分地区均有种植,主要产区有内蒙古、山西、甘肃、黑龙江等。大量的研究发现不同产地的黄芪质量参差不齐,如酸不溶性、水不溶性、灰分、浸出物、皂苷类、黄酮类等存在量上存在一定的差异^[9-11]。目前有关黄芪产地鉴别的研究报道较少,仅见汪祺等^[12]应用液相指纹图谱结合聚类分析和主成分分析对黄芪产地进行鉴别。在中药材产地研究方面,常见化学计量方法包括系统聚类^[13-14]、主成分分析^[15-16]、判别分析^[17-18],但尚未见到将 3 种方法综合应用于黄芪产地的鉴别。3 种方法在应用中具有不同的作用,多种方法结合使用可互相弥补每种方法的不足之处,使研究结果更加全面、系统,更有说服力^[19]。同时毛蕊异黄酮苷具有降血压、调血脂等作用^[20],芒柄花苷具有促皮肤生长、增强免疫、抑制脂质过氧化等药理活性^[21],毛蕊异黄酮具有促血管作用、肝损伤的保护作用、抗过敏等作用^[22],芒柄花素具有抗菌、抗心律不齐、调血脂等活性。鉴于此,本研究收集了陕西、内蒙古、四川、甘肃、吉林 5 个省份的黄芪药材共 20 批,以黄芪中毛蕊异黄酮、芒柄花苷、芒柄花素、毛蕊异黄酮苷作为指标成分,采用 UPLC 法建立 4 种黄酮类成分同时测定的方法,比较研究聚类分析法、主成分分析法、判别分析法在黄芪产地鉴别上的应用。

1 仪器与试剂

1.1 仪器

Waters ACQUITY H-Class UPLCTM 超高效液相色谱仪(包括四元高压梯度泵、自动进样器、柱温箱、二极管阵列检测器、真空脱气机、Empower II 色谱工作站),十万分之一电子天平 Startorius BT125D [赛多利斯科学仪器(北京)有限公司], Milli-Q 型超纯水制备仪(法国 Millipore 公司), R115 安迪生硬质红外线灯泡(海宁市照明电器有限公司),电子天平奥豪斯 SPS 202F [梅特勒-托利多(常州)称重设备有限公司],高速万能粉碎机(FW80 型天津市泰斯特仪器有限公司)。

1.2 试剂

甲醇、乙腈均为色谱纯,其余试剂均为分析纯;

超纯水由 Milli-Q 纯水机制备。刺芒柄花苷(批号 15052010,质量分数 99.14%),毛蕊异黄酮-7-O-葡萄糖苷(批号 14110905,质量分数 99.53%),芒柄花黄素(批号 14091205,质量分数 99.03%),毛蕊异黄酮(批号 14121511,质量分数 99.22%)购于成都曼斯特生物科技有限公司。20 批黄芪药材分别收集于内蒙古、四川、甘肃、陕西、吉林 5 省区,由中国中医科学院中药资源中心袁媛研究员鉴定为蒙古黄芪 *Astragalus mem branaceus* (Fisch.) Bge. var. *mongholicus* (Bge.) Hisao 的干燥根,见表 1。

表 1 样品信息

Table 1 Information of samples

序号	药材编号	产地
1	NM194-4	内蒙古
2	NM194-5	内蒙古
3	GS194-32	甘肃渭源
4	GS194-7	甘肃岷县
5	GS194-22	甘肃漳县
6	GS195-14	甘肃临洮
7	GS194-31	甘肃永登
8	SC194-13	四川德格
9	SC411020	四川成都
10	SC194-8	四川德格
11	SC194-9	四川德格
12	SX195-8	陕西
13	SX194-3	陕西
14	SX195-25	陕西
15	SX194-2	陕西
16	JL26264	吉林靖宇
17	JL11023	吉林靖宇
18	JL26156	吉林靖宇
19	JL25095	吉林长白
20	JL711023	吉林和龙

2 方法与结果

2.1 色谱条件

色谱柱: Aquity BEH C₁₈ (50 mm×2.1 mm, 1.7 μm); 流动相为 0.1%甲酸水溶液(A)-乙腈(B)梯度洗脱, 0~1 min, 80%~77% A; 1~3 min, 77% A; 3~5 min, 77%~70% A; 5~6.5 min, 70% A; 6.5~7 min, 70%~80% A; 体积流量 0.4 mL/min; 柱温 45 °C; 检测波长 250 nm; 进样量 1 μL。色谱见图 1。

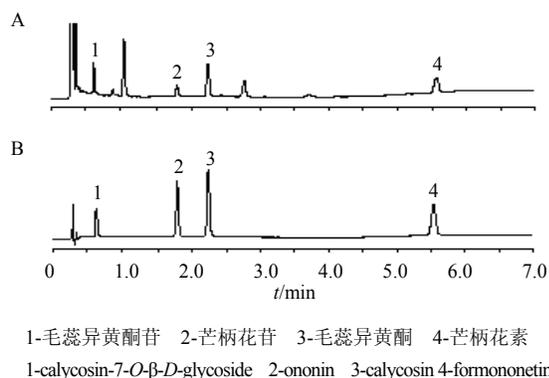


图 1 黄芪样品 (A) 和对照品 (B) 溶液色谱图

Fig. 1 HPLC chromatograms of *Astragali Radix* (A) and reference substances (B)

2.2 对照品溶液的制备

分别精密称取毛蕊异黄酮、毛蕊异黄酮苷、芒柄花素、芒柄花苷对照品适量，加甲醇配制成质量浓度分别为 3.06、3.09、2.16、2.02 μg/mL 对

照品溶液。

2.3 供试品溶液的制备

精密称取 0.5 g 黄芪粉末，置具塞平底圆形烧瓶中，加质量分数 70% 甲醇 9 mL，称定质量，红外灯 (200 W) 提取 9 min，快速降至室温，补足减失质量，滤过，滤液置 25 mL 量瓶中，少量多次洗涤残渣，加提取溶剂定容至刻度线，摇匀，过 0.2 μm 微孔滤膜，即得。

2.4 方法学考察

2.4.1 线性关系考察 分别精密称取适量毛蕊异黄酮苷、芒柄花苷、芒柄花素、毛蕊异黄酮对照品加甲醇溶解，配制成含 1.03 mg/mL 毛蕊异黄酮苷、1.01 mg/mL 芒柄花苷、1.08 mg/mL 芒柄花素、1.02 mg/mL 毛蕊异黄酮对照品母液。稀释对照品母液分别配制 7 个梯度质量浓度的对照品溶液，以峰面积为纵坐标 (Y)，浓度为横坐标 (X)，绘制标准曲线，见表 2。

表 2 4 种黄酮类成分线性关系考察结果

Table 2 Results of linear investigation of four flavonoids

对照品	回归方程	r	线性范围/(μg·mL ⁻¹)	检测限/(μg·mL ⁻¹)	定量限/(μg·mL ⁻¹)
毛蕊异黄酮苷	Y=9 013.4 X+277.59	0.999 8	1.03~32.96	0.024 7	0.515 0
毛蕊异黄酮	Y=15 462 X-8 445.4	0.999 1	1.02~32.64	0.054 6	0.238 7
芒柄花苷	Y=11 233 X-1 567.6	0.999 3	0.75~24.24	0.075 8	0.387 8
芒柄花素	Y=11 515 X-2 176.2	0.999 4	1.08~20.16	0.090 7	0.302 4

2.4.2 精密度试验 分别取对照品芒柄花素 (17.18、2.16、1.08 μg/mL)、芒柄花苷 (24.24、2.02、1.01 μg/mL)、毛蕊异黄酮 (16.32、3.06、1.02 μg/mL)、毛蕊异黄酮苷 (17.28、3.09、1.03 μg/mL) 高、中、低 3 个质量浓度对照品溶液以及供试品溶液，按“2.1”项色谱条件连续进样 6 次，测定对照品芒柄花素、芒柄花苷、毛蕊异黄酮、毛蕊异黄酮苷峰面积，不同质量浓度对照品溶液峰面积的 RSD 均小于 2%，供试品中毛蕊异黄酮苷、芒柄花苷、毛蕊异黄酮、芒柄花素峰面积的 RSD 分别为 1.41%、2.87%、0.89%、2.19%。结果表明仪器精密度良好。

2.4.3 稳定性试验 分别取对照品毛蕊异黄酮苷 (17.28、3.09、1.03 μg/mL)、芒柄花苷 (24.24、2.02、1.01 μg/mL)、毛蕊异黄酮 (16.32、3.06、1.02 μg/mL)、芒柄花素 (17.18、2.16、1.08 μg/mL) 高、中、低 3 个质量浓度对照品溶液与供试品溶液，按“2.1”项色谱条件，分别考察日内稳定性 (0、2、4、6、8、10、12、24 h) 与日间稳定性 (0、1、2、3 d)。结

果显示，对照品溶液与样品溶液在 24 h 内与 3 d 内相对稳定 (RSD 均小于 4%)。

2.4.4 重复性试验 取同一批供试品 6 份，精密称定，按“2.3”项方法制备供试品溶液，按“2.1”项色谱条件测定。测得样品中毛蕊异黄酮苷、芒柄花苷、毛蕊异黄酮、芒柄花素平均质量分数分别为 0.104、0.048、0.144、0.108 mg/mL，其 RSD 分别为 1.29%、1.83%、1.46%、2.28%。表明该方法重复性良好。

2.4.5 加样回收率试验 精密称取已测定的样品粉末 6 份，置具塞烧瓶中，分别精密加入芒柄花素、芒柄花苷、毛蕊异黄酮、毛蕊异黄酮苷对照品溶液，按“2.3”制备方法制备供试品溶液，按“2.1”项色谱条件测定，结果显示，回收率均在 95%~105%，RSD 均小于 3.5%。

2.5 样品测定

将 20 批不同产地的黄芪药材，分别按“2.3”项下制备供试品溶液，并按“2.1”项色谱条件下进行测定，见表 3。

表 3 不同产地黄芪药材中 4 种黄酮类成分测定结果 (n = 3)

Table 3 Results of four flavonoids in *Astragalii Radix* in different cultivated regions (n = 3)

序号	质量分数/(mg·g ⁻¹)					主成分评价结果排序
	毛蕊异黄酮苷	芒柄花苷	毛蕊异黄酮	芒柄花素	总黄酮	
1	0.336	0.172	0.201	0.025	0.733	5
2	0.322	0.130	0.098	0.011	0.562	8
3	0.101	0.056	0.237	0.179	0.573	2
4	0.102	0.060	0.200	0.170	0.532	3
5	0.211	0.159	0.069	0.033	0.473	10
6	0.155	0.083	0.114	0.101	0.453	7
7	0.113	0.051	0.250	0.179	0.594	1
8	0.013	0.000	0.014	0.000	0.027	20
9	0.015	0.000	0.013	0.000	0.029	19
10	0.027	0.000	0.033	0.000	0.059	17
11	0.016	0.000	0.016	0.000	0.032	18
12	0.116	0.074	0.171	0.124	0.486	6
13	0.164	0.102	0.099	0.085	0.449	9
14	0.146	0.094	0.070	0.046	0.355	12
15	0.161	0.094	0.185	0.132	0.573	4
16	0.062	0.000	0.128	0.035	0.226	13
17	0.082	0.000	0.048	0.029	0.158	15
18	0.092	0.000	0.093	0.017	0.203	14
19	0.059	0.000	0.025	0.007	0.091	16
20	0.093	0.000	0.113	0.039	0.245	11

2.6 数据处理

2.6.1 系统聚类分析 本实验采用 SPSS 21.0 软件中的组间法对样品进行系统聚类分析，欧式法计算样品间距离，将样品中毛蕊异黄酮苷、芒柄花苷、毛蕊异黄酮、芒柄花素 4 种成分的量导入分析。聚类结果见图 2，由图 2 可以看出根据距离不同将各地区的药材划分为 3 大类，将 8~11、16~20 号（四川、吉林）划分为一大类；将 3~7、12~15 号（甘肃、陕西）划分为第二大类；将 1~2 号（内蒙古）划分为第三大类，且同一省份不同地区的药材样本分布相对集中。结合表 3 分析，在含量方面，四川与吉林 4 种单一成分的量均较低，且差异较小，含量划分较为接近，故将这 2 个产地划分为一类；内蒙古产地成分量相比其他地区各单一成分量均较高，单独划分为一类；甘肃与陕西 2 个地区的成分相比四川与吉林成分量高，与内蒙古相比成分量稍低，且这 2 个地区的成分也较为接近，故划分为一大类。

2.6.2 主成分分析 将黄芪中毛蕊异黄酮苷、芒柄花苷、毛蕊异黄酮、芒柄花素量导入 SPSS 21.0 软

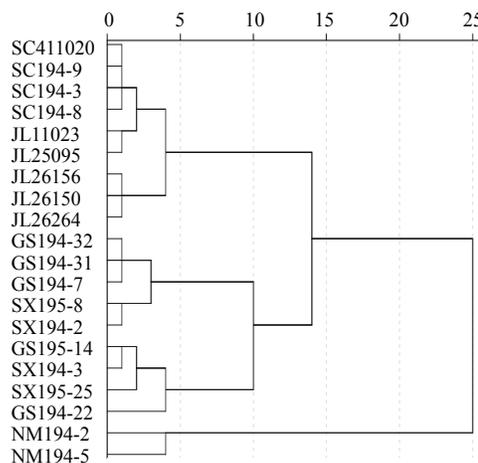


图 2 不同产地黄芪药材系统聚类分析图
Fig. 2 Cluster analysis of *Astragalii Radix*

件，以特定的特征值与累计贡献率作为判定依据，对 20 批不同产地药材进行主成分分析。其中，主成分 1 与主成分 2 特征值分别为 2.495、1.297，特征值均大于 1，故含有 2 个主成分 PC1 与 PC2，且方差贡献值分别为 62.373%、32.424%。累计贡献值达 94.796%，因此 PC1 与 PC2 2 个主成分可以反映黄芪

的综合质量。由表 4 因子载荷矩阵表知, PC1 与毛蕊异黄酮苷、芒柄花苷、毛蕊异黄酮、芒柄花素呈正相关; PC2 与毛蕊异黄酮、芒柄花素呈正相关。分别以 PC1 与 PC2 建立坐标系, 制作因子载荷矩阵散点平面图, 见图 3, 结合图 3 可知主成分 PC1 与 PC2 将样品粗略聚为 3 类。将内蒙古地区聚为一类, 将甘肃、陕西地区聚为一类, 将吉林、四川聚为一类。

表 4 因子载荷矩阵表

Table 4 Load matrix table of factor

成分	毛蕊异黄酮苷	芒柄花苷	毛蕊异黄酮	芒柄花素
1	0.790	0.834	0.843	0.681
2	-0.584	-0.495	0.472	0.699

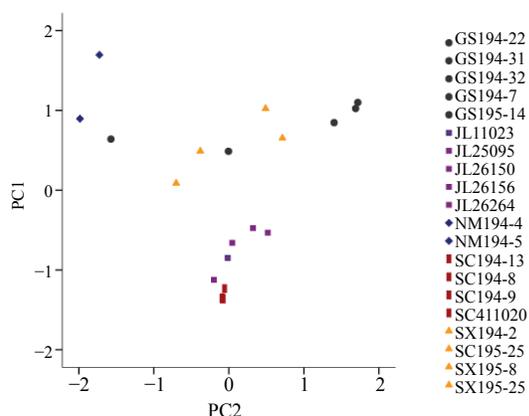


图 3 主成分分析散点图

Fig. 3 Scatter plots of principal component analysis

与聚类分析结果相一致, 在印证聚类分析的同时, 同样可以得出 PC1 与 PC2 可用于黄芪产地划分。根据得分系数矩阵结果得 PC1、PC2 及综合得分线性表达式, 如下:

$$PC1 = 0.317 BX_1 + 0.344 BX_2 + 0.338 BX_3 + 0.273 BX_4$$

$$PC2 = -0.450 BX_1 - 0.382 BX_2 + 0.364 BX_3 + 0.539 BX_4$$

BX₁、BX₂、BX₃、BX₄ 分别代表毛蕊异黄酮苷、芒柄花苷、毛蕊异黄酮、芒柄花素的量

$$综合得分(F) = 0.624 \times PC1 + 0.948 \times PC2$$

通过以上表达式得各地区的综合得分, 并对得分结果进行排序, 见表 3。得分情况反映各地区黄芪药材质量情况, 质量越好, 则分数越高。本研究中, 甘肃地区药材得分最高, 质量较好, 而四川地区药材得分较低, 其质量偏差。

2.6.3 判别分析 判别分析是一种统计判别和分组的手段。通常聚类分析与判别分析联合起来使用, 通过聚类结果对样品进行分类, 本研究将对每个地区进行分别判定, 之后与聚类结果进行对比分析。通过聚

类分析得不同产地黄酮指标成分的含量特征, 主成分分析中毛蕊异黄酮、芒柄花苷、芒柄花素、毛蕊异黄酮苷载荷量都较大, 这 4 种成分可用于黄芪药材地区的判别, 利用判别分析法对 20 批不同地区的药材进行判定, 结合典型判别函数通过软件分析结果表明毛蕊异黄酮苷、芒柄花苷 Sig 值分别为 0.000、0.000, 小于 0.05, 说明这 2 种成分在组间具有显著的差异。

通过将 20 批黄芪药材导入判别分析, 得 Fisher 判别函数, 如下:

$$内蒙古地区 = 1 203.817 \times 毛蕊异黄酮苷量 - 276.16 \times 芒柄花苷量 - 40.817 \times 毛蕊异黄酮量 + 582.452 \times 芒柄花素量 - 180.889$$

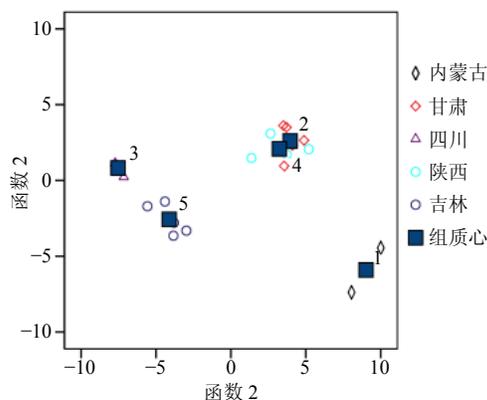
$$甘肃地区 = 457.816 \times 毛蕊异黄酮苷量 + 578.902 \times 芒柄花苷量 - 299.267 \times 毛蕊异黄酮量 + 1 030.455 \times 芒柄花素量 - 98.804$$

$$四川地区 = 109.083 \times 毛蕊异黄酮苷量 - 135.979 \times 芒柄花苷量 - 42.458 \times 毛蕊异黄酮量 - 65.871 \times 芒柄花素量 - 2.974$$

$$陕西地区 = 452.809 \times 毛蕊异黄酮苷量 + 511.690 \times 芒柄花苷量 - 271.062 \times 毛蕊异黄酮量 + 931.778 \times 芒柄花素量 - 85.291$$

$$吉林地区 = 489.323 \times 毛蕊异黄酮苷量 - 447.323 \times 芒柄花苷量 + 86.449 \times 毛蕊异黄酮量 - 58.772 \times 芒柄花素量 - 23.429$$

为验证该判断函数的正确性, SPSS 21.0 软件内部提供了交互验证对函数进行判别。内蒙古、四川、吉林判定正确率为 100%, 甘肃、陕西出现误判, 有 5 批出现错误, 甘肃中有 2 批误判在陕西, 陕西有 3 批误判在甘肃, 说明了甘肃与陕西产药材中各分量相近。典型判别函数散点图如图 4 所示, 内蒙古、四川、吉林重心相距较远, 而甘肃与陕西的重心相近, 进一步说明了甘肃与陕西 2 个地区量具



1-内蒙古 2-甘肃 3-四川 4-陕西 5-吉林
1-Inner Mongolia 2-Gansu 3-Sichuan 4-Shaanxi 5-Jilin

图 4 判别分析散点图

Fig. 4 Scatter plots of discriminant analysis

有一定的相似性。通过软件分析结果表明不同地区的所有批次初始分组正确率为 85%，交叉验证判别正确率为 75%，说明判别函数基本稳定，可用于黄芪药材地区的判断。在聚类分析和主成分分析中，产地甘肃和产地陕西的黄芪样品也不能完全区分，也与判别分析的结果基本一致。

3 讨论

本实验通过对 20 批黄芪样品研究，发现不同产地质量差异较大，内蒙古地区质量最好，陕西和甘肃质量次之，吉林和四川质量最差。原因可能受其生长环境影响，如温度、湿度、光照、土壤等因素。在研究时通常引入监督分类与非监督分类进行数据分析，监督分类通常指自主进行对样品选择，而非监督分类则是非自主选择样本，由机器进行分类。以上 3 种化学计量分析法中，判别分析为监督分类，聚类分析与主成分分析是非监督分类，通过比较聚类分析、主成分分析、判别分析在黄芪产地鉴别上的应用，3 种化学计量学方法的结果基本一致。鉴于本研究中黄芪样本数较少，在后续研究中还需继续增加采集地区与样品批次，进一步完善黄芪产地鉴别研究，同时也为中药材产地鉴别研究提供研究参考。

参考文献

[1] Dong W W, Au D, Cao X W, *et al.* Discriminating *Astragalus Radix* from its adulterants using HPLC coupled with chemometric clustering techniques [J]. *J Food Drug Analy*, 2011, 19(4): 495-501.

[2] Han Q B, Song J Z, Qiao C F, *et al.* Preparative isolation of cyclolanostane-type saponins from *Astragalus membranaceus* Bge. var. *mongholicus* (Bge.) Hsiao by TLC-MS/MS guided high-speed counter-current chromatography [J]. *J Separation Sci*, 2007, 30(1): 135-140.

[3] Li X, Dong X, Shuai M, *et al.* Simultaneous separation and purification of calycosin and formononetin from crude extract of *Astragalus membranaceus* Bge. var. *mongholicus* (Bge.) using high-speed counter-current chromatography [J]. *J Anal Chem*, 2015, 70(1): 92-97.

[4] Xiao W, Han L, Shi B. Microwave-assisted extraction of flavonoids from *Radix Astragali* [J]. *Separation & Purification Technology*, 2008, 62(3): 614-618.

[5] Wang L, Weller C L. Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants [J]. *Trends Food Sci Technol*, 2006, 17(6): 300-312.

[6] 刘小花, 崔方, 张梦婷, 等. HPLC 法同时测定黄芪

中的 5 种黄酮类成分的含量——一种新的应用于药学实验分析方法 [J]. *实验技术与管理*, 2016, 233(2): 24-27.

[7] 程海燕, 陈晓辉, 李清, 等. RP-HPLC 法同时测定黄芪药材中 6 个黄酮类成分的含量 [J]. *药物分析杂志*, 2009, 29(7): 1115-1118.

[8] 梁丽娟, 赵奎君, 屠鹏飞, 等. HPLC 法同时测定黄芪中 4 种黄酮类成分的含量 [J]. *中国药房*, 2010, 21(15): 1385-1387.

[9] 段琦梅, 梁宗锁, 杨东风, 等. 不同产地黄芪药材质量的差异性分析 [J]. *西北农林科技大学学报: 自然科学版*, 2010, 38(10): 187-198.

[10] 杜国军, 秦雪梅, 李震宇, 等. 蒙古黄芪主产区 2 种不同种植模式黄芪药材的质量比较 [J]. *中草药*, 2013, 44(23): 3386-3393.

[11] 李进, 陈涛, 王洋, 等. 陇西产黄芪药材 HPLC-DAD-ELSD 指纹图谱的研究 [J]. *中草药*, 2009, 40(5): 804-806.

[12] 汪祺, 郑笑为, 刘燕, 等. 基于化学计量学分析方法黄芪药材质量评价体系的建立 [J]. *中草药*, 2015, 46(12): 1825-1829.

[13] 孙鹏, 张小松, 杨腊虎, 等. 不同产地青蒿 FTIR 特征图谱的系统聚类分析和主成分分析 [J]. *药物分析杂志*, 2008, 28(10): 1633-1636.

[14] 邢旺兴, 刘荔荔, 贾暖, 等. 不同产地红曲的近红外漫反射光谱聚类分析鉴别 [J]. *中药材*, 2001, 24(8): 561-563.

[15] 焦阳, 尹海波, 张乐, 等. 基于 ICP-MS 对不同产地小根蒜无机元素的主成分分析和聚类分析 [J]. *药物分析杂志*, 2011, 31(11): 2063-2066.

[16] 陈蓉, 沈蓓, 吴启南. 基于主成分分析和聚类判别模式对不同产地芡实 HPLC 指纹图谱研究 [J]. *中成药*, 2012, 34(5): 781-787.

[17] 许春瑾, 张睿, 于修焯, 等. 基于近红外光谱的中宁枸杞子判别分析 [J]. *食品科学*, 2014, 35(2): 164-167.

[18] 刘飞, 王元忠, 杨春艳, 等. 红外光谱结合判别分析对三七道地性及产地的鉴别研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2015, 35(1): 108-112.

[19] 李新蕊. 主成分分析、因子分析、聚类分析的比较与应用 [J]. *山东教育学院学报*, 2007, 22(6): 23-26.

[20] 张冬梅. 毛蕊异黄酮-7-O- β -D-葡萄糖苷对人宫颈癌 HeLa 细胞凋亡及 Bcl-2/Bax 表达的影响 [J]. *中草药*, 2015, 46(10): 1498-1502.

[21] 张蔚, 江曙, 钱大玮, 等. 芒柄花苷与人体肠道细菌的相互作用研究 [J]. *药学学报*, 2014, 49(8): 1162-1168.

[22] 王秋亚, 孟庆华, 张尊听, 等. 芒柄花素磺化物的合成、溶解性能及降脂保肝活性 [J]. *药学学报*, 2009, 45(4): 386-389.