

基于 UPLC 指纹图谱结合化学计量学评价不同产地盾叶薯蓣药材质量

陶晓赛¹, 龚海燕^{1,2}, 谢彩侠^{1,2*}, 张娟^{1,2*}, 李雅静¹, 耿晓桐¹, 刘庆普^{1,2}, 雷敬卫^{1,2}

1. 河南中医药大学, 河南 郑州 450046

2. 河南省中药质量控制与评价工程技术研究中心, 河南 郑州 450046

摘要:目的 建立盾叶薯蓣 *Dioscorea zingiberensis* 的 UPLC 指纹图谱, 分析不同产地盾叶薯蓣质量特征的共有性和差异性, 为盾叶薯蓣药材的质量评价提供科学依据。方法 采用色谱柱 InfinityLab Poroshell 120 EC-C₁₈ (150 mm×2.1 mm, 2.7 μm), 以乙腈 (B)-水 (A) 为流动相梯度洗脱, 体积流量 0.3 mL/min, 检测波长 203 nm, 柱温 30 °C, 建立 65 批不同产地盾叶薯蓣药材的 UPLC 指纹图谱; 利用 SPSS19.0 和 SIMCA14.1 软件对不同产地的盾叶薯蓣药材进行质量评价及差异性分析。结果 盾叶薯蓣药材 UPLC 指纹图谱共标定 31 个共有峰, 指认出的 5 种皂苷类成分和其他未知成分均作为主要信息参与了盾叶薯蓣的质量表达, 主成分载荷值的综合得分表明不同产地盾叶薯蓣药材的综合质量差异较大, 主成分分析 (PCA) 结果显示不同产地盾叶薯蓣的化学质量特征存在差异, 且各自聚为一类, 其中湖北丹江口地区盾叶薯蓣与其他产地样品均存在较大差异; 偏最小二乘法分析 (PLS-DA) 模型筛选出的 5、28、11、12、29、18、16、31、13 号色谱峰所代表的成分是造成盾叶薯蓣样品间差异的主要标志性物质, 其中 28、29 号峰分别为盾叶新苷和三角叶薯蓣皂苷。结论 本研究建立的盾叶薯蓣 UPLC 指纹图谱可以较为全面地表征其化学质量特征, 指纹图谱的化学计量学分析结果为盾叶薯蓣质量标志物的筛选及质量标准的制定提供科学依据。

关键词: 盾叶薯蓣; UPLC 指纹图谱; 主成分分析; 质量评价; 化学计量学; 原薯蓣皂苷; 伪原薯蓣皂苷; 盾叶新苷; 三角叶薯蓣皂苷; 薯蓣皂苷

中图分类号: R286.2 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2021)01-0227-07

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2021.01.027

Quality evaluation of *Dioscorea zingiberensis* from different origins based on UPLC fingerprint and chemometrics

TAO Xiao-sai¹, GONG Hai-yan^{1,2}, XIE Cai-xia^{1,2}, ZHANG Juan^{1,2}, LI Ya-jing¹, GENG Xiao-tong¹, LIU Qing-pu^{1,2}, LEI Jing-wei^{1,2}

1. Henan University of Chinese Medicine, Zhengzhou 450046, China

2. Henan Province Traditional Chinese Medicine Quality Control and Evaluation Engineering Technology Research Center, Zhengzhou 450046, China

Abstract: Objective To establish UPLC fingerprint of *Dioscorea zingiberensis*, analyze the common characteristics and differences of the quality characteristics of *D. zingiberensis* in different habitats, so as to provide a scientific basis for the quality evaluation of *D. zingiberensis*. **Methods** The chromatographic column was InfinityLab Poroshell 120 EC-C₁₈ (150 mm × 2.1 mm, 2.7 μm). The mobile phase was composed of acetonitrile (B) and water (A) in gradient elution at a flow rate of 0.3 mL/min, the detection wavelength was set at 203 nm, and the column temperature was 30 °C, which was used to establish the UPLC fingerprint of 65 batches of *D. zingiberensis* from different producing areas; SPSS 19.0 and SIMCA 14.1 software were used to evaluate the quality and analyze the differences of *D. zingiberensis* from different habitats. **Results** The UPLC fingerprint of *D. zingiberensis* medicinal material had marked 31 common peaks. The identified five saponin components and other unknown components all

收稿日期: 2020-08-09

基金项目: 国家重点研发计划 (2017YFC1700705); 河南省高等学校重点科研项目 (20A360016)

作者简介: 陶晓赛, 硕士, 研究方向为中药质量控制。Tel: 15093166039 E-mail: 1255286351@qq.com

*通信作者: 谢彩侠, 博士, 教授, 从事中药质量控制研究。Tel: 13673651577 E-mail: nanyang.ccx@163.com

张娟, 博士, 副教授, 从事中药分析方法研究。Tel: 13592653193 E-mail: 1210571736@qq.com

participated in the quality expression of *D. zingiberensis* as the main information. The comprehensive score of the load value of the main components indicated that the comprehensive quality of *D. zingiberensis* medicinal material from different origins was quite different; The results of PCA showed that the chemical quality characteristics of *D. zingiberensis* from different habitats were different, and each grouped into one category. Among them, there were significant differences between *D. zingiberensis* from Danjiangkou region of Hubei Province and samples from other habitats. The components represented by the peaks 5, 28, 11, 12, 29, 18, 16, 31 and 13 selected by the PLS-DA model were the main marker substances causing the difference between the samples of *D. zingiberensis*, among which No. 28 and No. 29 peaks were zingiberensis newsaponin and deltonin. **Conclusion** The UPLC fingerprint of *D. zingiberensis* established in this study can relatively characterize its chemical quality characteristics, and the chemometric analysis results of the fingerprint provide scientific basis for screening quality markers of *D. zingiberensis* and establishing quality standard.

Key words: *Dioscorea zingiberensis* C. H. Wright; UPLC fingerprint; principal component analysis; quality evaluation; chemometrics; protodioscin; pseudoprotodioscin; zingiberensis newsaponin; deltonin; dioscin

盾叶薯蓣 *Dioscorea zingiberensis* C. H. Wright 为薯蓣科 (Dioscoreaceae) 薯蓣属多年生草本植物, 俗称黄姜、火头根, 主要在秦巴-武当区与西南-中南区, 分布于河南南部、湖南、湖北、陕西、甘肃、四川等地, 是中国特有的野生药用资源^[1]。盾叶薯蓣以根状茎入药, 其性味甘、苦、凉, 具有清肺止咳、利湿通淋、解毒消肿和通经络等功效。现代研究表明, 皂苷类成分是盾叶薯蓣药材主要的药效物质基础, 具有抗血小板聚集、抗心肌缺血、调血脂、免疫调节等药理作用^[2], 目前广泛应用于地奥心血康^[3]、心脑舒通胶囊等治疗心血管疾病的临床用药^[4], 其中地奥心血康已于 2012 年获得欧盟药品注册上市认可^[5]。盾叶薯蓣是世界上薯蓣皂苷元含量最高的植物, 可达 1.1%~16.15%, 比墨西哥菊花薯蓣 *D. barbasco* L. 的皂苷元含量高, 是提取薯蓣皂苷元重要的药源植物。

盾叶薯蓣是一种药效成分明确的药用植物, 但由于其为多年生, 产地多, 生长环境复杂, 质量稳定性差且难以控制, 目前的文献报道多以盾叶薯蓣中薯蓣皂苷元和薯蓣皂苷作为指标对其质量进行评价^[6-7], 而以 HPLC 指纹图谱等多个指标对其质量进行评价的也主要是针对某一产地的盾叶薯蓣药材^[8], 并不能真实反映全国不同产地盾叶薯蓣药材的整体质量特征, 而且盾叶薯蓣中皂苷类成分多, 含量差异大, 部分皂苷类成分的性质比较接近, 利用常规的 HPLC 很难实现准确、高效的分离与检测。UPLC 法具有更强大的分离能力、超快的分离速度及超高的灵敏度等优点^[9], 同时在缩短分析时间及减少试剂消耗方面也具有很大的应用前景^[10]。基于此, 本实验以河南、甘

肃、陕西、湖北、湖南等全国 8 个不同产地的盾叶薯蓣为研究对象, 建立其 UPLC 指纹图谱, 并利用化学计量学方法对其进行分析, 挖掘不同产地盾叶薯蓣质量特征的共有性与差异性, 为盾叶薯蓣药材资源评价及质量评控提供理论依据。

1 仪器与试剂

1.1 仪器

Agilent 1290 超高效液相色谱系统 (Agilent 公司); 101-3AB 型电热鼓风干燥箱 (北京中兴伟业仪器有限公司); HQ-700DE 型数控超声波清洗机 (昆山市超声仪器有限公司); DZKW-4 型电子恒温水浴锅 (北京中兴伟业仪器有限公司); 药典筛 (浙江上虞市五四仪器筛具厂); BSA224S-CW 型万分之一天平 (赛多利斯科学仪器北京有限公司); CPA225D 型十万分之一电子天平 (赛多利斯科学仪器北京有限公司); FW-100 型高速多功能粉碎机 (北京科伟永兴仪器有限公司)。

1.2 试剂

色谱甲醇、色谱乙腈 (Fisher 公司); 娃哈哈饮用纯净水 (济南娃哈哈恒枫饮料有限公司); 无水乙醇 (烟台市双双化工有限公司, 分析纯); 三角叶薯蓣皂苷 (批号 CHB17051)、盾叶新苷 (批号 CHB170718) 购自成都克洛玛生物科技有限公司, 质量分数 $\geq 98\%$; 薯蓣皂苷 (批号 MUST-17090203)、原薯蓣皂苷 (批号 MUST-17100901)、伪原薯蓣皂苷 (批号 MUST-17110504) 购自成都曼思特生物科技有限公司, 质量分数分别为 98.78%、98.53%、98.80%。

1.3 试药

盾叶薯蓣药材采自全国 8 个产地共 65 批样品, 经河南中医药大学陈随清教授鉴定为盾叶薯

蒨 *Dioscorea zingiberensis* C. H. Wright 的根茎。去除泥沙等杂质,切片,于鼓风干燥箱中 55 °C 烘干,粉碎后过 65 目筛,置于干燥器内备用。样品产地信息及编号见表 1。

表 1 不同产地盾叶薯蓣样品信息

Table 1 Sample information of *D. zingiberensis* from different producing areas

样品编号	样品信息
S1~S5	湖南怀化沙湾乡 (H)
S6~S10	湖北丹江口武当山 (D)
S11~S20	河南南阳内乡 (N)
S21~S30	湖北十堰郧西县上津镇 (S)
S31~S35	甘肃陇南两当县 (G)
S36~S45	陕西安康旬阳县蒿塔村 (A)
S46~S55	湖北宜昌夷陵区 (Y)
S56~S65	陕西商洛柞水县杏平镇 (L)

2 方法

2.1 供试品溶液的制备

称取盾叶薯蓣根茎样品约 0.5 g,精密称定,置具塞锥形瓶中,精密移取 80%乙醇溶液 30 mL,称定质量,85 °C 加热回流 40 min,冷却至室温,补足减失质量,摇匀,滤过,精密移取续滤液 20 mL 于蒸发皿中蒸干,用色谱甲醇定容置 5 mL,过 0.22 μm 微孔滤膜,即得供试品溶液。

2.2 对照品溶液的制备

精密称定原薯蓣皂苷、伪原薯蓣皂苷、盾叶新苷、三角叶薯蓣皂苷及薯蓣皂苷对照品适量,分别置于 5 mL 量瓶中,用甲醇制备成质量浓度为 0.68、0.39、0.75、0.42、0.38 mg/mL 的对照品储备液,分别取适量配制成混合对照品溶液,经 0.22 μm 微孔滤膜滤过后即得。

2.3 色谱条件

色谱柱为 InfinityLab Poroshell 120 EC-C₁₈ (150 mm×2.1 mm, 2.7 μm),流动相为乙腈 (B)-水 (A),梯度洗脱: 0~2 min, 15% B; 2~40 min, 15%~40% B; 40~50 min, 40%~53% B; 50~57 min, 53%~60% B; 体积流量 0.3 mL/min,检测波长 203 nm,柱温 30 °C,进样量 1 μL。

2.4 方法学考察

2.4.1 稳定性试验 取样品 (S7) 按“2.1”项下方法制备供试品溶液,按照“2.3”色谱条件分别在样品制备完成后 0、2、4、8、12、24 h 进样,以 28 号峰为参照峰,计算各共有峰的相对保留时间与相对峰面积。结果显示各项 RSD 值均小于

3%,表明供试品溶液在 24 h 内稳定。

2.4.2 精密度试验 取样品 (S7) 按“2.1”项下方法制备供试品溶液,按照“2.3”色谱条件连续进样 6 次,以 28 号峰为参照峰,计算各共有峰的相对保留时间与相对峰面积,结果显示各项 RSD 值均小于 3%,表明仪器精密度良好。

2.4.3 重复性试验 按“2.1”项下方法重复制备样品 (S7) 6 份,按照“2.3”色谱条件进样,以 28 号峰为参照峰,计算各共有峰的相对保留时间与相对峰面积,结果显示各项 RSD 值均小于 3%,表明方法重复性良好。

3 结果与分析

3.1 盾叶薯蓣药材 UPLC 指纹图谱共有模式的建立

按“2.1”项下方法分别制备 65 批盾叶薯蓣样品的供试品溶液,按“2.3”项下色谱条件进样,分别记录其 UPLC 色谱图 (图 1)。结果显示,不同产地盾叶薯蓣 UPLC 指纹图谱中色谱峰数目基本相同,但色谱峰面积差异较大,说明不同产地盾叶薯蓣质量特征的差异主要表现在部分化学成分含量的高低上。利用《中药色谱指纹图谱相似度评价系统》(2004 A 版)对不同产地盾叶薯蓣的 UPLC 指纹图谱进行拟合。设定时间窗宽度为 0.3,以 S1 药材 UPLC 图谱作为参照图谱进行匹配,按照中位数法生成盾叶薯蓣 UPLC 指纹图谱的共有模式 (图 2),共有模式中共标定 31 个共有峰,指认出原薯蓣皂苷 (19 号峰)、伪原薯蓣皂苷 (20 号峰)、盾叶新苷 (28 号峰)、三角叶薯蓣皂苷 (29 号峰)、薯蓣皂苷 (30 号峰) 5 种皂苷类成分。

3.2 盾叶薯蓣药材质量的综合评价

为综合评价不同产地盾叶薯蓣药材质量,本研究以 65 批不同样品共有峰的峰面积为原始数据,利 SPSS 19.0 统计软件进行主成分分析 (PCA),计算相关矩阵的特征值及其方差贡献,以特征值 (VIP) > 1 为提取标准,得到前 8 个主成分的累积方差贡献率为 80.323 (>80%) (表 2,图 3),说明前 8 个主成分反映了盾叶薯蓣药材中 31 个成分量 80.323% 的信息量,基本上可以表征盾叶薯蓣 UPLC 指纹图谱特征。同时,对各主成分的权重比例与各共有峰对应的相关系数 (表 3) 进行分析,结果表明,指认出的 5 种皂苷类成分和其他未知成分均作为主要信息参与了盾叶薯蓣的质量表达,第 1 主成分主要反映色谱峰 1、2、5、6、8、9、10、17、20 (伪原薯蓣皂苷)、

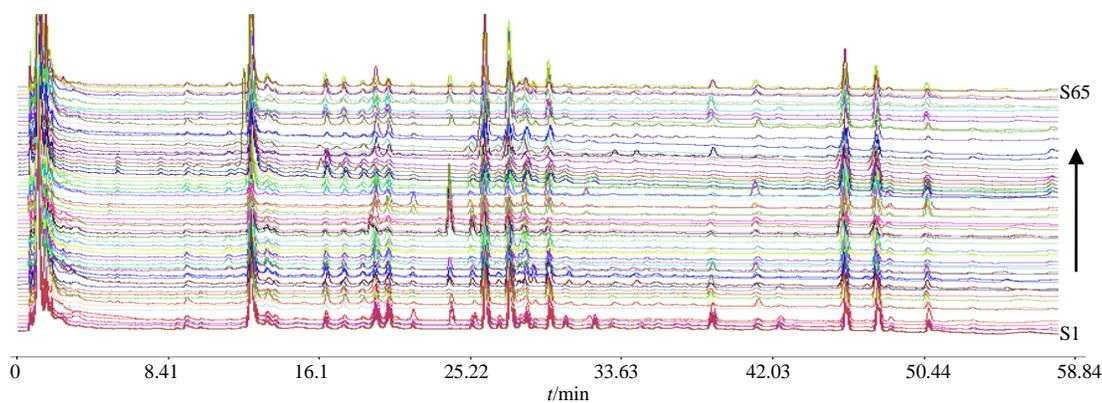
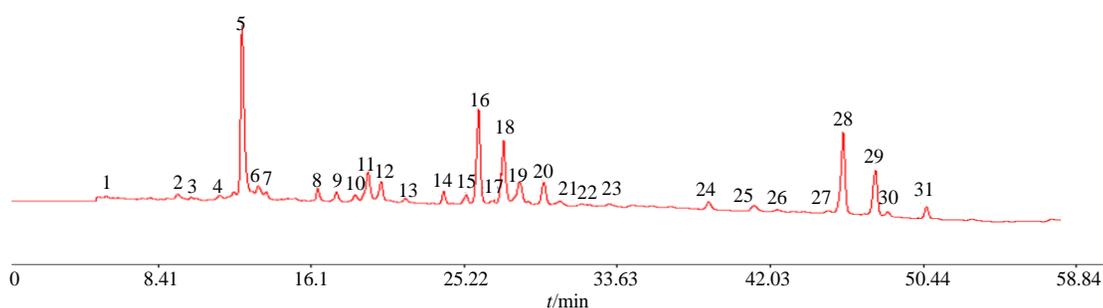


图 1 不同产地盾叶薯蓣 UPLC 指纹图谱叠加图

Fig. 1 UPLC fingerprint overlay of *D. zingiberensis* from different producing areas



19-原薯蓣皂苷 20-伪原薯蓣皂苷 28-盾叶新苷 29-三角叶薯蓣皂苷 30-薯蓣皂苷
19-protodioscin 20-pseudoprotodioscin 28-zingiberensis newsaponin 29-deltonin 30-dioscin

图 2 不同产地盾叶薯蓣 UPLC 指纹图谱共有模式

Fig. 2 UPLC fingerprint common pattern of *D. zingiberensis* from different producing areas

表 2 盾叶薯蓣 UPLC 指纹图谱的主成分信息和方差贡献率

Table 2 Principal component information and variance contribution rate of UPLC fingerprint of *D. zingiberensis*

峰号	初始特征值			提取平方和载入		
	合计	方差贡献率/%	累积贡献率/%	合计	方差贡献率/%	累积贡献率/%
1	8.085	26.079	26.079	8.085	26.079	26.079
2	3.983	12.847	38.927	3.983	12.847	38.927
3	3.505	11.308	50.235	3.505	11.308	50.235
4	2.520	8.129	58.364	2.520	8.129	58.364
5	2.253	7.267	65.631	2.253	7.267	65.631
6	1.943	6.267	71.898	1.943	6.267	71.898
7	1.542	4.973	76.871	1.542	4.973	76.871
8	1.070	3.452	80.323	1.070	3.452	80.323
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
31	0.016	0.052	100.000			

29 (三角叶薯蓣皂苷) 的信息表达, 第 2 主成分主要反映了色谱峰 12、13 的信息表达, 第 3 主成分主要反映了色谱峰 30 (薯蓣皂苷) 的信息表达, 第 4 主成分主要反映了色谱峰 31 的信息表达, 第 5 主成分主要反映了色谱峰 25 的信息表达, 第 6 主成分主要反映了色谱峰 7 的信息表达, 第 7 主成分

主要反映了色谱峰 28 (盾叶新苷) 的信息表达, 第 8 主成分主要反映了色谱峰 22 的信息表达。为了综合评价各产地盾叶薯蓣的整体质量, 对各主成分的载荷值进行计算, 并根据其综合得分的高低对不同产地盾叶薯蓣的质量进行排序 (表 4)。结果表明, 不同产地之间及相同产地不同来源的盾

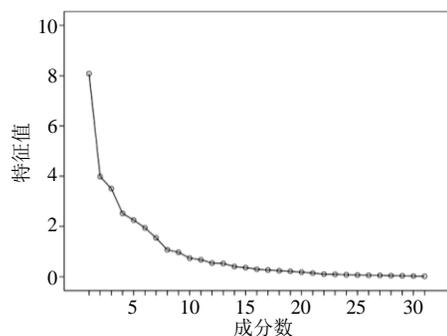


图3 碎石图
Fig. 3 Scree plot

叶薯蓣综合得分差别较大，其中来源于甘肃陇南的S31~S35、湖北丹江口的S6~S10、陕西安康的S36、S39、S42、S45等14批盾叶薯蓣药材的综合质量得分较高。

3.3 盾叶薯蓣药材质量差异成分的筛选

为了分析盾叶薯蓣药材质量的差异性规律，利用SIMCA14.1软件对65批不同产地盾叶薯蓣药材指纹图谱的原始数据进行PCA-X分析。PCA-X得分图(图5)可以直观看出各产地样品特征分布情况，8个产地的盾叶薯蓣样品各自聚为一类，表

表3 主要因子载荷矩阵

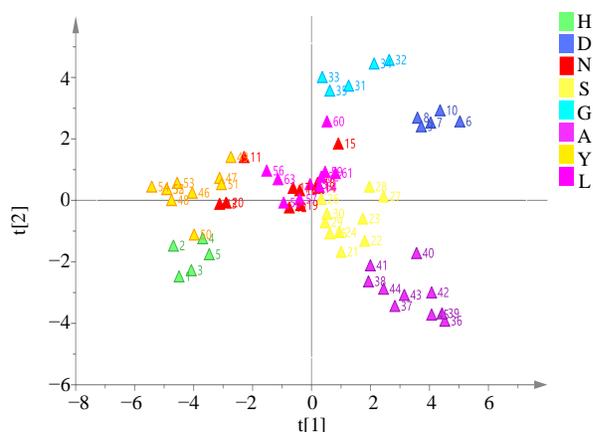
Table 3 Main factor load matrix table

色谱峰	载荷							
	1	2	3	4	5	6	7	8
1	0.795	0.340	0.145	-0.026	0.000	0.200	0.146	-0.156
2	0.758	-0.233	0.275	0.029	0.274	0.088	0.153	-0.062
3	0.617	-0.408	0.018	-0.098	0.247	0.258	0.247	-0.055
4	0.590	-0.521	0.265	-0.030	-0.023	0.211	-0.065	-0.250
5	0.889	0.137	0.161	-0.239	-0.022	0.052	0.100	-0.121
6	0.847	0.257	0.162	0.050	-0.114	0.005	-0.113	-0.173
7	0.484	0.110	-0.230	-0.203	0.138	0.518	0.214	0.216
8	0.837	-0.053	0.276	0.024	0.087	-0.286	0.076	0.100
9	0.767	-0.044	0.252	0.013	0.077	-0.436	0.080	0.036
10	0.813	-0.305	0.203	0.005	0.192	-0.179	0.068	-0.055
11	-0.576	0.433	0.202	-0.295	0.107	0.154	0.327	-0.251
12	-0.144	0.770	0.163	-0.008	0.400	0.054	-0.015	-0.151
13	-0.324	0.644	0.337	0.295	0.238	0.293	0.092	0.084
14	0.335	0.443	0.048	0.045	-0.635	-0.305	-0.033	0.153
15	0.040	0.470	0.057	-0.624	-0.367	0.083	0.156	0.222
16	0.278	0.137	-0.568	0.250	-0.339	0.432	0.156	-0.317
17	0.780	0.331	0.188	-0.180	-0.186	-0.056	-0.205	-0.024
18	0.510	0.377	-0.456	0.393	-0.317	0.069	0.155	0.018
19	0.085	0.291	0.039	-0.661	0.271	0.096	-0.425	-0.109
20	0.586	0.504	-0.014	0.171	-0.098	0.133	-0.403	0.154
21	0.071	0.483	-0.095	-0.410	0.321	-0.178	-0.249	0.190
22	0.407	0.191	-0.486	0.075	-0.213	-0.042	0.242	0.314
23	-0.054	0.092	-0.729	0.069	0.202	0.254	-0.187	0.188
24	0.280	-0.284	-0.342	-0.192	0.213	0.465	-0.340	0.050
25	-0.045	0.393	-0.259	0.330	0.512	-0.363	0.260	-0.135
26	-0.069	0.115	0.309	0.382	-0.255	0.247	-0.264	-0.177
27	0.163	0.587	-0.322	0.300	0.395	-0.170	0.062	-0.152
28	-0.134	-0.026	0.337	-0.211	0.051	0.236	0.543	0.339
29	0.481	-0.105	0.463	0.329	0.422	0.141	-0.052	0.329
30	-0.207	0.278	0.718	-0.017	-0.185	0.304	0.138	-0.154
31	-0.110	0.018	0.543	0.643	0.045	0.268	-0.205	0.275

表4 综合得分排名

Table 4 Ranking of comprehensive scores

编号	综合得分	排名									
S1	-0.430	44	S18	-0.337	40	S35	0.933	13	S52	-1.393	63
S2	-0.868	56	S19	-0.474	45	S36	1.269	5	S53	-1.202	61
S3	-0.813	55	S20	-1.024	60	S37	0.434	20	S54	-1.619	65
S4	-0.789	54	S21	-0.067	29	S38	0.306	23	S55	-1.369	62
S5	-0.187	36	S22	0.210	24	S39	1.163	6	S56	-0.724	52
S6	1.482	3	S23	0.213	25	S40	0.620	18	S57	-0.477	46
S7	1.140	7	S24	0.026	27	S41	0.429	21	S58	-0.701	51
S8	1.141	8	S25	-0.151	35	S42	1.071	11	S59	-0.122	34
S9	1.124	9	S26	-0.079	30	S43	0.659	16	S60	0.051	26
S10	1.384	4	S27	0.733	15	S44	0.549	19	S61	-0.102	32
S11	-0.666	50	S28	0.644	17	S45	0.934	14	S62	-0.281	39
S12	-0.396	42	S29	-0.102	31	S46	-0.933	59	S63	-0.613	48
S13	-0.902	58	S30	0.029	28	S47	-0.878	57	S64	-0.337	41
S14	-0.108	33	S31	1.063	12	S48	-1.548	64	S65	-0.407	43
S15	0.349	22	S32	1.736	1	S49	-0.634	49			
S16	-0.208	37	S33	1.091	10	S50	-0.493	47			
S17	-0.263	38	S34	1.662	2	S51	-0.749	53			



H、D、N、S、G、A、Y、L 标识 8 个产地见表 1
H, D, N, S, G, A, Y, L markings are shown in table 1

图5 不同产地盾叶薯蓣指纹图谱 PCA-X 得分图

Fig. 5 PCA-X score chart of fingerprint of *D. zingiberensis* from different producing areas

明不同产地的盾叶薯蓣间存在一定的差异性。样品分布距离越远,表明差异性越大,河南南阳与陕西商洛样品散点图相互交叉,湖北宜昌与湖南怀化较为近邻,而甘肃陇南、湖北丹江口、湖北宜昌与湖南怀化、陕西安康等产地的样品分布距离较远其中湖北丹江口与其余 7 个产地的盾叶薯蓣样品明显区分,表明丹江口地区盾叶薯蓣与其他产地样品的质量特征差异较大。主成分因子载荷量图(图 6)中,横纵坐标分别表示在第 1 主成分及第 2 主成分中各个成分对模型的贡献率,距离原点越远表明该成分对样品的差异贡献率越大,

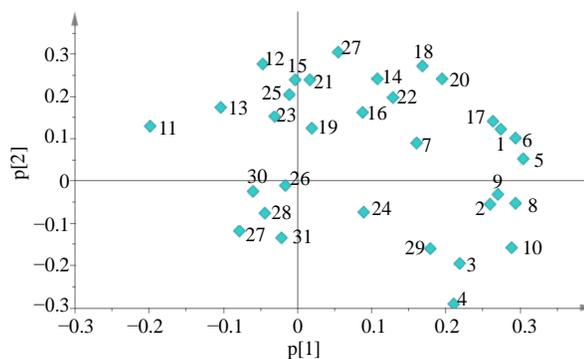


图6 不同产地盾叶薯蓣指纹图谱因子载荷量图

Fig. 6 Factor load diagram of fingerprint spectrum of *D. zingiberensis* from different producing areas

可以看出 5、6、8、10 号峰对第 1 主成分差异贡献较大,4、12、18、27 号峰对第 2 主成分差异贡献较大,是潜在影响各产地盾叶薯蓣差异的主要因素。

为了进一步筛选引起不同产地盾叶薯蓣药材质量特征差异的标志性成分,利用 SIMCA14.1 软件对 65 批不同产地盾叶薯蓣药材 UPLC 指纹图谱的原始数据进行偏最小二乘法分析(PLS-DA)分析,提取 PLS-DA 模型中 31 个变量的 VIP 值(图 7),以变量的 VIP>1 作为评价标准,筛选引起盾叶薯蓣药材质量差异的潜在化学成分。筛选结果表明,色谱峰 5、28、11、12、29、18、16、31、13 的 VIP 值均大于 1,说明这些峰所代表的成分是造成不同产地盾叶薯蓣差异的主要标志物质,其中 28、29 号峰分别为盾叶新苷、三角叶薯

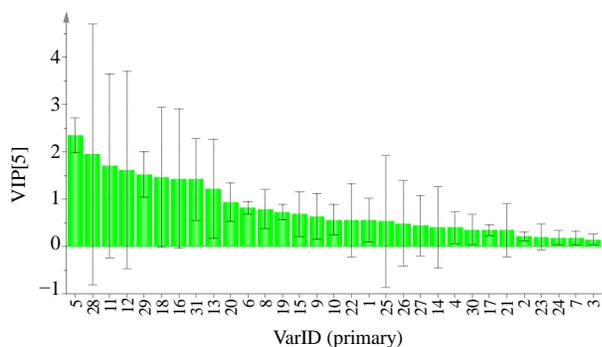


图7 盾叶薯蓣药材 UPLC 指纹图谱色谱峰的 PLS-DA VIP 图

Fig. 7 PLS-DA VIP value diagram of UPLC fingerprint chromatogram peak of *D. zingiberensis*

菝皂苷, 其他 7 个成分还有待鉴别。

4 讨论

甾体皂苷作为盾叶薯蓣药材的主要药效物质, 其皂苷类成分种类的多少、含量的高低及比例直接影响其临床及工业利用, 但由于影响盾叶薯蓣质量的因素较多^[11], 药材中皂苷类成分的含量变化较大, 质量的稳定性较差, 而关于其质量标准的研究^[12]多以某一产地的盾叶薯蓣为研究对象, 质量控制指标也仅仅为 1~2 个皂苷类成分, 并不能反映盾叶薯蓣的整体质量特征。指纹图谱可以在一定程度上反映样品中大部分化学成分的种类及相对含量的高低, 进而从整体上分析中药的质量特征^[13]。UPLC 指纹图谱技术与常规的 HPLC 指纹图谱相比, 具有分析速度快, 检测灵敏度高, 信息量丰富等优点, 可以较为全面地反映药材的质量信息。本研究建立了全国 8 个产地 65 批盾叶薯蓣药材的 UPLC 指纹图谱, 指出原薯蓣皂苷、伪原薯蓣皂苷、盾叶新苷、三角叶薯蓣皂苷和薯蓣皂苷 5 种甾体皂苷类成分, 表明该指纹图谱基本可以表征盾叶薯蓣皂苷类成分的质量特征, 指纹图谱的主成分分析结果表明 5 种皂苷类成分和其他几种未知成分均作为主要信息参与了盾叶薯蓣的质量表达, 因此皂苷类成分作为控制盾叶薯蓣药材质量的主要指标具有一定的合理性, 但各主成分的载荷值综合得分表明不同产地盾叶薯蓣药材的综合化学质量存在差异, 而且无明显的地域性规律, 这进一步说明由于受环境、生长年限等多因素的影响, 造成了盾叶薯蓣化学质量的差异。

基于不同产地盾叶薯蓣综合化学质量的差异性, 本研究利用 PLS-DA 模型从 UPLC 指纹图谱的共有峰中筛选出引起盾叶薯蓣药材质量差异的 9 个

标志性成分, 其中 2 个成分为盾叶新苷和三角叶薯蓣皂苷, 表明不同产地盾叶薯蓣中这 2 种皂苷类成分的含量特征差异较大, 但目前关于这 2 种皂苷在盾叶薯蓣植株内的含量特征与盾叶薯蓣临床疗效之间的相关性也未见报道, 另外 7 种成分的结构信息还有待于进一步确认。后期可结合质谱技术对其他 7 个未知成分的结构进行确认, 同时对不同产地盾叶薯蓣中标志性成分的含量进行准确测定, 根据其化学质量特征, 结合药效学实验筛选可以真实反映盾叶薯蓣药材临床疗效的指标性成分, 并确定其质量分布特征, 为盾叶薯蓣质量标志物的筛选及质量标准的制定提供科学依据。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 白桥, 刘珍珍, 徐皓. 不同产地野生黄姜中薯蓣皂苷含量的比较 [J]. 中国药房, 2019, 30(5): 681-684.
- [2] 张新新. 盾叶薯蓣的化学成分及其药理作用研究 [D]. 西安: 西北大学, 2015.
- [3] 任宏. 地奥心血康保护心肌缺血再灌注损伤的分子机制研究 [J]. 广东职业技术教育与研究, 2016(1): 41-44.
- [4] 蔡华, 雷攀, 杨光义, 等. 薯蓣皂苷类化学成分提取方法研究进展 [J]. 中国药师, 2016, 19(7): 1366-1369.
- [5] 魏敏. 国家重大新药专项将瞄准中药经典名方开发 [N]. 中国中医药报, 2017-02-01.
- [6] 盖亚男, 汪琼, 陈剑, 等. 盾叶薯蓣 4 种皂苷含量的 LC-MS/MS 快速测定法 [J]. 现代中药研究与实践, 2017, 31(2): 54-56.
- [7] 张新新, 梁晋如, 苏琪, 等. HPLC-ELSD 法同时测定盾叶薯蓣根茎中 5 个皂苷的含量 [J]. 药物分析杂志, 2013, 33(7): 1235-1238.
- [8] 张新新, 梁晋如, 赵晔, 等. 盾叶薯蓣药材甾体总皂苷成分 HPLC-ELSD 指纹图谱的研究 [J]. 中国中药杂志, 2013, 38(19): 3313-3318.
- [9] 谭鹏, 李春雨, 章从恩, 等. 超高效液相色谱法在中药分析领域中的应用现状及展望 [J]. 中草药, 2018, 49(24): 5938-5945.
- [10] 咎丹娅. 超高效液相色谱法在药物分析中的应用进展 [J]. 临床医药文献电子杂志, 2019, 6(38): 187-188.
- [11] 谢彩侠, 祝侠丽, 左春芳, 等. 盾叶薯蓣中有效成分含量的影响因素研究 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2014, 20(10): 90-93.
- [12] 谢彩侠, 胡亚楠, 左春芳, 等. 盾叶薯蓣质量标准 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2013, 19(21): 109-113.
- [13] 刘东方, 赵丽娜, 李银峰, 等. 中药指纹图谱技术的研究进展及应用 [J]. 中草药, 2016, 47(22): 4085-4094.

[责任编辑 时圣明]