

## 不同种质白芷适宜采收期及质量评价研究

张佳旭<sup>1,2</sup>, 晏宇杭<sup>1,2</sup>, 吴清华<sup>1,2\*</sup>, 黄成凤<sup>1,2</sup>, 杜金雨<sup>1,2</sup>, 黄旭龙<sup>1,2</sup>, 郑全林<sup>3</sup>, 裴瑾<sup>1,2\*</sup>

1. 西南特色中药资源国家重点实验室, 四川 成都 611137

2. 成都中医药大学药学院, 四川 成都 611137

3. 四川遂宁市全泰堂药业有限公司, 四川 遂宁 629000

**摘要:** 目的 采用指纹图谱与化学模式识别方法, 以香豆素为指标, 探讨不同种质白芷药材 *Angelicae Dahuricae Radix* 发育过程中有效成分的含量变化规律, 评价不同种质白芷的质量, 为白芷药材合理采收和质量控制提供参考和依据。方法 采用 HPLC 法测定 5 个种质白芷不同发育时期香豆素类成分含量, 建立不同种质白芷药材化学指纹图谱, 结合相似度分析、聚类分析、主成分分析对不同种质白芷进行比较和质量评价。结果 建立了不同种质白芷药材的化学指纹图谱, 共标定了 19 个共有峰, 35 批白芷相似度均在 0.871~0.995; 在各种质白芷发育过程中, 总香豆素含量呈现先增加后降低的趋势, 在 7 月中旬达到最高; 5 个种质白芷不同采收期样本的主成分分析结果显示: 5 个种质白芷的综合评分均在 7 月中旬最高; 5 个种质白芷 7 月中旬样本的主成分分析的综合评分结果: 川白芷 > 南川白芷 > 禹白芷 > 祁白芷 > 毫白芷, 且川白芷的总香豆素含量及欧前胡素含量显著高于其余种质。结论 白芷香豆素类成分组成与含量既取决于种质又受发育程度的影响, 各种质白芷最佳采收期为 7 月中旬, 以川白芷质量最佳。

**关键词:** 白芷药材; 香豆素; 种质资源; 采收期; 指纹图谱; 欧前胡素; 异欧前胡素

中图分类号: R286.2 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2024)15-5245-11

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2024.15.024

## Quality evaluation and suitable harvest period of different germplasm of *Angelicae Dahuricae Radix*

ZHANG Jiayu<sup>1,2</sup>, YAN Yuhang<sup>1,2</sup>, WU Qinghua<sup>1,2</sup>, HUANG Chengfeng<sup>1,2</sup>, DU Jinyu<sup>1,2</sup>, HUANG Xulong<sup>1,2</sup>, ZHENG Quanlin<sup>3</sup>, PEI Jin<sup>1,2</sup>

1. State Key Laboratory of Southwestern Chinese Medicine Resources, Chengdu 611137, China

2. College of Pharmacy, Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Chengdu 611137, China

3. Sichuan Suining Quantaitang Pharmaceutical Co., Ltd., Suining 629000, China

**Abstract: Objective** The fingerprint and chemical pattern recognition methods were used to evaluate the quality of different germplasm of Baizhi (*Angelicae Dahuricae Radix*, ADR) using coumarin as the index, and the change of the content of active ingredients in the development process of different germplasm of ADR was discussed, which provided a reference and basis for the rational harvesting and quality control of ADR. **Methods** HPLC method was used to determine the content of coumarins in different developmental stages of five germplasm species, and the chemical fingerprints of different germplasm of ADR were established, and the similarity analysis, cluster analysis and principal component analysis were combined to compare and evaluate the quality of different germplasm of ADR. **Results** The chemical fingerprints of different germplasm of ADR were established, a total of 19 common peaks were calibrated, and the similarity of 35 batches was 0.871–0.995; during the development of various germplasm of ADR, the total coumarin content showed a trend of first increasing and then decreasing, reaching the highest in mid-July. The principal component analysis results of

收稿日期: 2024-02-02

基金项目: 四川省科技计划重点研发项目(2020YFN0152, 2023YFS0338); 四川省科技厅重点研发计划(重大科技专项)社会发展领域重点研发项目(2022YFS0582); 国家中医药管理局中医药创新团队及人才支持计划项目(ZYYCXTD-D-202209); 成都中医药大学杏林学者青基人才专项(QJRC2022034)

作者简介: 张佳旭(1999—), 男, 硕士研究生。Tel: 15531265816 E-mail: zhangjiayu99@163.com

\*通信作者: 吴清华, 讲师, 主要从事中药资源品种、品质研究。E-mail: 20122051@cdutcm.edu.cn

裴瑾, 教授, 博士生导师, 主要从事中药资源品种、品质研究。E-mail: peixjin@163.com

samples from different harvest stages of five germplasm of ADR showed that the comprehensive scores of the five germplasm of ADR were highest in mid-July. The principal component analysis and comprehensive scoring results of five germplasm of ADR samples in mid-July showed that Sichuan Baizhi > Nanchuan Baizhi > Yubaizhi > Qibaizhi > Bobaizhi, and the total coumarin content and imperatorin content of Sichuan Baizhi were significantly higher than those of other germplasm.

**Conclusion** The composition and content of coumarin components were determined by both germplasm and development degree, and under the experimental conditions, the best harvest period of various species was mid-July, and the quality of Sichuan Baizhi was the best.

**Key words:** *Angelicae Dahuricae Radix*; coumarin; germplasm resources; harvest period; fingerprinting; imperatorin; isoimperatorin

白芷是伞形科植物白芷 *Angelica dahurica* (Fisch. ex Hoffm.) Benth. et Hook. f. 或杭白芷 *A. dahurica* (Fisch. ex Hoffm.) Benth. et Hook. f. var. *formosana* (Boiss.) Shan et Yuan 的干燥根<sup>[1]</sup>, 主要含有香豆素、挥发油、黄酮和生物碱等成分, 其中香豆素类成分主要有欧前胡素、异欧前胡素、氧化前胡素等<sup>[2]</sup>。现代药理学研究表明, 白芷香豆素具有抗炎、镇痛、抗惊厥及舒张血管等多种功效<sup>[3]</sup>。

近年, 白芷的质量问题一直深受重视, 产地<sup>[4-5]</sup>、采收<sup>[6-7]</sup>、加工<sup>[8-9]</sup>等环节是造成市场上白芷质量良莠不齐的主要原因。白芷用途广泛, 目前人工栽培是满足市场需求的主要途径, 河北、河南、安徽、四川等地均有大面积种植<sup>[10]</sup>。经长期栽培后, 白芷的遗传特性发生明显变异, 形成了各个产地的不同种质<sup>[11]</sup>。种质是影响中药材质量的重要因素, 选育优良品种是提高白芷质量的有效途径<sup>[12]</sup>。

药用器官发育程度对药材质量也有显著影响, 确定合理采收期是药用植物栽培的重要任务之一, 在不同时期采收的白芷药材活性成分有明显差异<sup>[13]</sup>。目前, 祁白芷、川白芷、禹白芷都曾开展采收期的初步研究, 但不同研究结果存在较大差异, 且受气候和土壤等因素的影响, 得出的适宜采收期缺乏实际指导意义。如川白芷最佳采收期方面, 7月中旬、7月底均有文献报道<sup>[14]</sup>。传统上, 白芷于叶片枯黄、地上部分倒伏时采收, 并未能对具体采收期提供有效指导。

香豆素类成分是白芷的主要活性成分之一, 其中欧前胡素含量被《中国药典》2020年版作为白芷药材质量控制指标<sup>[1]</sup>, 但中药材具有化学成分复杂、多成分协同作用的特点, 单一的指标难以反映白芷的内在品质<sup>[15-16]</sup>。探讨不同种质白芷不同生长时期香豆素类成分含量变化规律, 对于选择优良种质、确定合理采收期、提高白芷药材品质具有重要的参考价值。为此, 本实验在四川省遂宁市川白芷科研示范基地 (N 30°36'59", E 105°18'48") 统一播种管

理, 分析比较了祁白芷、禹白芷、亳白芷、川白芷和南川白芷 5 个种质白芷各发育期中 8 种香豆素类成分的含量, 并结合指纹图谱结合主成分分析 (principal components analysis, PCA) 方法评价不同种质白芷的质量, 对于选择优良种质、确定合理采收期、提高白芷药材质量具有重要的参考价值。

## 1 材料

### 1.1 仪器

Ulti Mate 3000 型高效液相色谱仪, 美国 Thermo Fisher 公司; Agilent Zorbax Eclipse XDB-C<sub>18</sub> (250 mm × 4.6 mm, 5 μm); KQ 500DE 型超声波清洗器, 昆山超声仪器有限公司; TD6M 台式低速大容量离心机, 常州金坛良友仪器有限公司; DHG-9245A 型电热恒温鼓风干燥箱, 上海善志仪器设备有限公司; BP210S 型十万分之一电子天平、SQP 型万分之一电子天平, 北京赛多利斯科学仪器有限公司; JSCQHW 型计重电子秤, 昆山巨天仪器设备有限公司, YLS16A (pro) 型烘干法水分测定仪, 上海天美天平仪器有限公司; UPR-II 型四川优普超纯水机, 四川优普超纯科技有限公司。

### 1.2 药材与试剂

将不同种质白芷的种子统一播种, 在排除生长环境因素的影响的条件下评价其质量。所有白芷种子均引自河北安国、河南禹州、安徽亳州、四川遂宁、重庆南川等白芷道地产区及主产区, 在四川省遂宁市川白芷科研示范基地进行统一播种管理, 分别称为祁白芷 (Q1~Q7)、禹白芷 (Y1~Y7)、亳白芷 (B1~B7)、川白芷 (C1~C7)、南川白芷 (N1~N7), 于 2021 年 3 月~7 月 (3 月 28 日、4 月 28 日、5 月 30 日、6 月 15 日、6 月 30 日、7 月 15 日、7 月 30 日) 根据白芷不同物候期采集。本实验所用白芷药材均经成都中医药大学药学院裴瑾教授鉴定为伞形科植物杭白芷 *A. dahurica* (Fisch. ex Hoffm.) Benth. et Hook. f. var. *formosana* (Boiss.) Shan et Yuan 的新鲜根。

白当归素(批号 CHB210104)、佛手柑内酯(批号 CHB201127)、氧化前胡素(批号 CHB210113)、欧前胡素(批号 CHB210108)、珊瑚菜素(批号 CHB210106)、异欧前胡素(批号 CHB210110), 对照品均购于成都克洛玛生物科技有限公司, 质量分数均 $\geq 98\%$ 。水为超纯水, 甲醇、乙腈、甲酸均为色谱纯, 美国 Thermo Fisher 公司; 提取样品所用无水乙醇及其他试剂为分析纯, 成都市科隆化学品有限公司。

## 2 方法

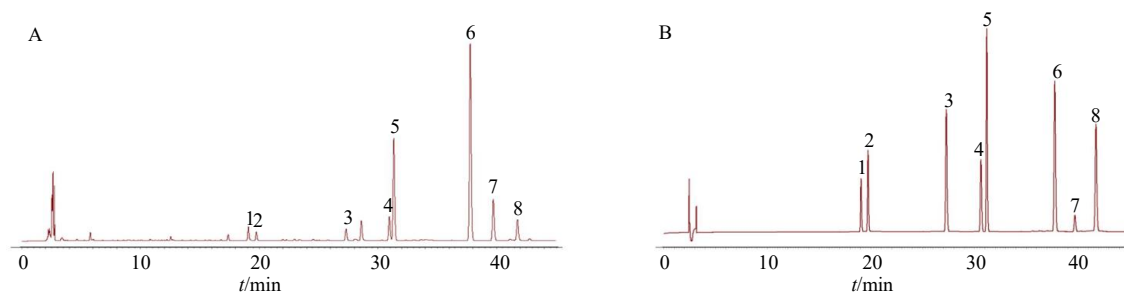
### 2.1 溶液的制备

**2.1.1 供试品溶液制备** 精密称取本品粉末(过三号筛) 0.5 g, 置 50 mL 锥形瓶中, 加入 50%乙醇溶液 25 mL, 超声处理(功率 500 W、频率 40 kHz) 1 h, 取出, 放冷后加 50%乙醇溶液补足缺失的质量, 摇匀, 经 0.22  $\mu\text{m}$  微孔滤膜滤过, 取续滤液, 即得。所有供试品溶液均在 4  $^{\circ}\text{C}$  条件下储藏。

**2.1.2 混合对照品溶液制备** 精密称取欧前胡素、异欧前胡素、珊瑚菜素、佛手柑内酯、氧化前胡素、白当归脑、白当归素、水合氧化前胡素对照品适量, 加甲醇制成质量浓度分别为欧前胡素 80  $\mu\text{g/mL}$ 、异欧前胡素 99  $\mu\text{g/mL}$ 、珊瑚菜素 70  $\mu\text{g/mL}$ 、佛手柑内酯 61  $\mu\text{g/mL}$ 、氧化前胡素 98  $\mu\text{g/mL}$ 、白当归脑 126  $\mu\text{g/mL}$ 、白当归素 75  $\mu\text{g/mL}$ 、水和氧化前胡素 45  $\mu\text{g/mL}$  的对照品溶液。混合对照品溶液在注入液相色谱仪前经 0.22  $\mu\text{m}$  微孔滤膜滤过。所有对照品溶液均在 4  $^{\circ}\text{C}$  条件下储藏。

### 2.2 色谱条件

色谱柱为 Agilent C<sub>18</sub> 柱(250 mm $\times$ 4.6 mm, 5  $\mu\text{m}$ , 安捷伦科技中国有限公司); 检测波长为 254 nm; 流动相为 0.1%甲酸水溶液-乙腈, 梯度洗脱: 0~10 min, 10%~25%乙腈; 10~30 min, 25%~50%乙腈; 30~50 min, 50%~65%乙腈; 50~55 min, 65%~10%乙腈; 体积流量为 1.0 mL/min; 进样量为 10  $\mu\text{L}$ ; 柱温为 30  $^{\circ}\text{C}$ 。色谱图见图 1。



1-水合氧化前胡素; 2-白当归素; 3-佛手柑内酯; 4-白当归脑; 5-氧化前胡素; 6-欧前胡素; 7-珊瑚菜素; 8-异欧前胡素。

1-oxypeucedanin hydrate; 2-byakangelicin; 3-bergapten; 4-byakangelicol; 5-oxypeucedanin; 6-imperatorin; 7-phellopterin; 8-isoimperatorin.

图 1 白芷样品 (A) 和混合对照品 (B) HPLC 图谱

Fig. 1 HPLC of *Angelicae Dahuricae Radix* (ADR) sample (A) and mixed control (B)

### 2.3 方法学考察

**2.3.1 线性范围** 精密吸取混合对照品溶液适量, 用甲醇稀释制成一系列不同质量浓度的混合对照品溶液, 按照“2.2”项下色谱条件进样分析, 平行进样 3 次, 测得峰面积。以各对照品质量浓度为横坐标( $X$ ), 峰面积为纵坐标( $Y$ ), 进行线性回归, 得到线性回归方程分别为欧前胡素  $Y=6\ 661X+634$ ,  $r=0.999\ 9$ , 异欧前胡素  $Y=5\ 650X+1\ 678$ ,  $r=0.999\ 9$ ; 珊瑚菜素  $Y=2529X-6$ ,  $r=0.999\ 9$ ; 佛手柑内酯  $Y=5\ 994X+79$ ,  $r=1.000\ 0$ ; 氧化前胡素  $Y=5\ 087X+71$ ,  $r=1.000\ 0$ ; 白当归脑  $Y=3271X-60$ ,  $r=1.000\ 0$ ; 白当归素  $Y=2\ 875X+195$ ,  $r=0.999\ 9$ ; 水合氧化前胡素  $Y=3\ 730X+655$ ,  $r=0.999\ 9$ ; 线性范围分

别为 0.160~80.000、0.198~99.000、0.140~70.000、0.122~61.000、0.196~98.000、0.252~126.000、0.150~75.000、0.090~45.000  $\mu\text{g/mL}$ 。

**2.3.2 精密度试验** 取“2.1.2”项下所制备的混合对照品溶液, 按照“2.2”项下色谱条件连续进样 6 次, 以峰面积计算 RSD, 欧前胡素、异欧前胡素、珊瑚菜素、佛手柑内酯、氧化前胡素、白当归脑、白当归素、水合氧化前胡素分别为 1.292 3%、2.671 8%、2.361 1%、1.243 5%、1.268 2%、1.270 5%、1.287 3%、1.020 0%, 表明仪器的精密度符合要求。

**2.3.3 稳定性试验** 精密称取样品(Q6)粉末 0.5 g, 按“2.1.1”项下方法制备成供试品溶液, 按“2.2”项下色谱条件分别在 0、3、6、9、12、24 h 各进样

10  $\mu\text{L}$ , 测定欧前胡素、异欧前胡素、珊瑚菜素、佛手柑内酯、氧化前胡素、白当归脑、白当归素、水合氧化前胡素的质量分数, 计算各成分 RSD 分别为 0.997 7%、0.786 9%、0.964 8%、1.058 4%、0.770 8%、1.093 4%、3.074 2%、3.157 5%。

**2.3.4 重复性试验** 精密称取 Q6 样品粉末 6 份, 每份 0.5 g, 按“2.1.1”项下方法制备成供试品溶液, 按“2.2”项下色谱条件进样 10  $\mu\text{L}$  进行测定, 以峰面积计算 RSD, 欧前胡素、异欧前胡素、珊瑚菜素、佛手柑内酯、氧化前胡素、白当归脑、白当归素、水合氧化前胡素分别为 1.370 0%、1.232 4%、1.290 8%、1.091 8%、1.412 5%、1.164 7%、2.236 2%、1.654 3%。

**2.3.5 加样回收率试验** 精密称取已测定香豆素类成分含量的供试品 (Q6) 粉末 6 份, 每份 0.25 g, 分别精密加入对照品 1.390 0 mg 欧前胡素、0.660 0 mg 异欧前胡素、1.080 0 mg 珊瑚菜素、0.160 0 mg 佛手柑内酯、1.100 0 mg 氧化前胡素、0.730 0 mg 白当归脑、0.190 0 mg 白当归素、0.270 0 mg 水合氧化前胡素; 按“2.1.1”项下方法制备成供试品溶液, 按“2.2”项下色谱条件进样 10  $\mu\text{L}$  进行测定; 分别计算欧前胡素、异欧前胡素、珊瑚菜素、佛手柑内酯、氧化前胡素、白当归脑、白当归素、水合氧化前胡素的平均回收率为 101.37%、101.24%、101.49%、102.15%、101.63%、101.26%、101.77%、101.28%; RSD 分别为 1.10%、1.12%、1.07%、1.01%、1.15%、1.18%、1.17%、1.46%, 表明该方法准确可靠。

**2.3.6 样品含量测定** 取不同种质各发育期白芷粉末, 按“2.1.1”项下方法制备成供试品溶液, 按“2.2”项下条件对供试品溶液进行成分含量测定, 每组样品平行测定 3 次。

### 3 结果与分析

#### 3.1 不同种质白芷各时期香豆素类成分含量变化规律

祁白芷、禹白芷、亳白芷、川白芷、南川白芷等不同种质白芷各发育时期中的香豆素类成分含量如表 1 所示。不同种质白芷所含香豆素类成分含量差异较大, 不同生长发育时期也有明显差异。对 5 个种质而言, 各种质白芷的香豆素类成分均以欧前胡素含量最高, 氧化前胡素、异欧前胡素、白当归脑次之, 佛手柑内酯及白当归素含量最低。总香豆素含量结果显示: 川白芷 > 南川白芷 > 亳白芷 > 禹

白芷 > 祁白芷。同时, 经研究发现, 同分异构体欧前胡素和异欧前胡素在发育期间变化规律大致相同, 说明异构体在代谢过程中存在一定的相互依存, 相互促进或抑制的关系。

白芷不同生长发育时期欧前胡素含量变化范围: 祁白芷 2.272 7~2.971 7 mg/g、禹白芷 2.417 5~3.077 4 mg/g、亳白芷 2.703 6~3.576 7 mg/g、川白芷 1.546 9~3.754 5 mg/g、南川白芷 2.536 3~4.279 0 mg/g, 不同种质白芷种欧前胡素含量均呈动态变化, 整体具有升高的趋势 (图 2-A)。总香豆素含量变化范围: 祁白芷 7.404 0~11.124 4 mg/g、禹白芷 6.765 7~11.425 3 mg/g、亳白芷 7.529~12.180 0 mg/g、川白芷 6.198 3~13.342 9 mg/g、南川白芷 6.733 3~12.400 4 mg/g, 5 个种质白芷总香豆素含量均呈现先升高后降低的变化规律 (图 2-B), 祁白芷、禹白芷、亳白芷的 8 种香豆素类成分的总量均在 7 月中旬达到最大值, 而川白芷、南川白芷 7 月中旬 8 种香豆素类成分的总量则分别位居第 2, 说明不同种质白芷在 7 月中旬其香豆素类成分的含量积累较为一致。均在 7 月中旬达到最大值。

#### 3.2 白芷样品的指纹图谱特征

精密称定不同种质、不同时期白芷样品各 0.5 g, 按“2.1.1”项下方法制备供试品溶液, 按“2.2”项下色谱条件进样分析; 将所得 35 批白芷样品 HPLC 色谱图以 cdf 格式导入 2012 版《中药色谱指纹图谱相似度评价系统》软件, 以 Q1 样品为参照谱图, 中位数为基准, 设置时间窗宽度为 0.1, 在通过多点校正, 全峰谱匹配, 生成 35 批白芷指纹图谱的 HPLC 指纹图谱及对照图谱 (R), 如图 3 所示。

经匹配后指纹图谱共有 19 个共有峰, 经与混合对照品比对, 指认了本次所测定的 8 种香豆素类成分, 分别是 8 号峰水合氧化前胡素、9 号峰白当归素、11 号峰佛手柑内酯、14 号峰白当归脑、15 号峰氧化前胡素、17 号峰欧前胡素、18 号峰珊瑚菜素、19 号峰异欧前胡素, 见图 3。其中 11 号峰佛手柑内酯出峰时间较为稳定, 且分离度较好, 因此选 11 号峰佛手柑内酯为参照峰 (S), 计算 35 批白芷样品共有峰的相对保留时间 RSD 以及相对峰面积 RSD。35 批白芷样品色谱图与对照指纹图谱的相似度经 2012 版《中药色谱指纹图谱相似度评价系统》软件进行计算, 结果如表 2 所示。

表 1 不同种质白芷、不同时期 8 种香豆素成分含量

Table 1 Content of eight coumarin components in different germplasm of ADR at different times

编号	含水量/%	质量分数/(mg·g <sup>-1</sup> )								
		欧前胡素	异欧前胡素	珊瑚菜素	佛手柑内酯	氧化前胡素	白当归脑	白当归素	水合氧化前胡素	总量
Q1	11.73	2.643 4e	0.429 1g	1.794 9c	0.181 2d	1.727 9g	0.402 4g	0.076 1f	0.149 0g	7.404 0f
Q2	10.13	2.838 5b	0.539 1f	1.681 3e	0.163 1e	2.318 2b	0.875 4f	0.148 9e	0.22 00e	8.784 5e
Q3	8.58	2.971 7a	0.860 4e	1.741 5d	0.238 1c	2.707 9a	2.061 7a	0.168 6d	0.200 6f	10.950 5b
Q4	7.93	2.435 5f	1.166 0c	1.486 6f	0.255 6d	2.041 0d	1.466 8b	0.477 3a	0.635 1a	9.963 9d
Q5	7.74	2.272 7g	0.904 2d	1.742 6d	0.177 7d	1.758 9f	1.161 5c	0.284 8c	0.4870d	8.789 4e
Q6	8.89	2.764 3d	1.296 4b	2.182 4a	0.314 2a	2.193 8c	1.441 9d	0.381 3b	0.550 1c	11.124 4a
Q7	6.59	2.775 4c	1.406 2a	2.093 6b	0.235 7c	1.979 7e	1.084 0e	0.282 7c	0.566 4b	10.423 7c
Y1	11.29	2.548 6d	0.436 6f	1.584 1f	0.145 5f	1.263 6f	0.437 3g	0.144 2g	0.205 8g	6.765 7g
Y2	7.04	3.367 1a	0.468 6e	1.544 7g	0.134 9f	2.141 2a	0.572 7f	0.202 9f	0.279 5f	8.711 6f
Y3	7.16	2.417 5f	1.015 9c	1.923 2c	0.237 2e	1.698 9f	1.048 3e	0.242 3d	0.410 5d	8.993 8e
Y4	9.15	3.077 4b	1.126 6b	1.775 9e	0.293 0c	1.790 1d	1.196 3c	0.293 2c	0.551 7a	10.104 2c
Y5	8.74	2.438 1e	0.970 2d	2.007 6b	0.273 9d	1.906 7b	2.065 3a	0.332 8b	0.382 1e	10.376 7b
Y6	8.12	3.084 1b	1.369 3a	2.021 0a	0.325 7a	1.908 1b	1.869 8b	0.354 4a	0.492 9b	11.425 3a
Y7	7.30	2.994 0c	1.133 2b	1.887 8d	0.307 8b	1.641 3e	1.087 6d	0.215 1e	0.474 5v	9.741 3d
B1	8.76	2.781 2e	0.445 4g	2.129 2c	0.150 3f	1.354 8g	0.299 4g	0.119 9e	0.248 8e	7.529 0g
B2	9.68	3.334 1b	0.518 0f	1.992 4d	0.271 4c	2.141 7c	0.968 4f	0.271 1b	0.418 9d	9.916 0d
B3	7.45	3.176 0c	0.671 4e	1.702 9g	0.267 8c	2.531 0a	2.106 4b	0.203 9d	0.223 8f	10.883 2c
B4	7.69	2.703 6g	0.820 7d	1.734 1f	0.178 9e	1.775 4f	1.214 7e	0.325 1a	0.608 3a	9.360 8f
B5	6.10	2.749 1f	0.959 1a	1.953 1e	0.208 9d	1.808 4e	1.427 4c	0.274 0b	0.508 0b	9.888 0e
B6	7.50	2.929 4d	0.901 0c	2.241 0b	0.469 8a	2.362 7b	2.480 0a	0.329 2a	0.466 9c	12.180 0a
B7	6.67	3.576 7a	0.916 0b	2.344 6a	0.398 0b	1.9815 d	1.301 9d	0.221 3c	0.469 9c	11.209 9b
C1	9.33	2.593 0f	0.382 2g	1.452 3f	0.204 9f	1.825 7f	0.436 4g	0.177 2f	0.548 1d	7.619 8f
C2	9.38	1.546 9g	0.471 6f	1.164 5e	0.125 3g	1.837 1f	0.578 7f	0.106 9g	0.367 3e	6.198 3g
C3	9.25	3.021 1d	0.936 4d	1.789 5d	0.357 1b	3.474 3a	2.803 0a	0.218 0e	0.363 2e	12.962 6b
C4	8.97	3.240 4c	0.743 2e	1.921 7c	0.244 4d	2.253 7d	1.229 7d	0.419 5a	0.821 4a	10.874 0d
C5	8.53	3.754 5a	1.059 0c	2.332 9a	0.228 6e	3.140 3b	1.870 7b	0.339 3c	0.617 6c	13.342 9a
C6	8.84	3.326 7b	1.338 4a	2.187 8b	0.484 4a	2.955 6c	1.598 2c	0.357 4b	0.677 4b	12.925 9c
C7	7.40	2.878 1e	1.143 2b	2.179 7b	0.342 8c	2.026 0e	1.130 8e	0.325 1d	0.556 9d	10.582 6e
N1	9.56	2.536 3g	0.423 8e	1.498 1f	0.148 1f	1.300 1g	0.321 6g	0.150 8d	0.354 5e	6.733 3g
N2	10.77	2.795 7e	0.359 0f	1.230 0g	0.229 3d	2.031 1c	1.170 1f	0.208 5c	0.278 2f	8.301 9f
N3	8.18	4.279 0a	0.693 8d	2.561 0a	0.374 8b	2.597 7a	1.520 9c	0.143 3d	0.229 9g	12.400 4a
N4	9.28	2.819 0d	0.885 0b	1.809 1e	0.253 2c	1.784 5e	1.819 9a	0.451 3a	0.556 7a	10.378 7d
N5	8.62	2.766 2f	0.787 8c	1.939 5d	0.208 6e	1.610 8f	1.288 5e	0.251 7b	0.459 2c	9.312 3e
N6	7.65	3.204 4c	1.099 8a	2.208 9b	0.497 0a	2.315 1b	1.634 0b	0.242 2b	0.493 1b	11.694 5b
N7	6.96	3.324 2b	0.887 6b	2.158 4c	0.494 8a	1.855 4d	1.391 7d	0.204 7c	0.415 0d	10.731 8c

同列不同小写字母代表差异显著,  $P < 0.05$ 。

Different lowercase letters in the same column represent significant differences,  $P < 0.05$ .

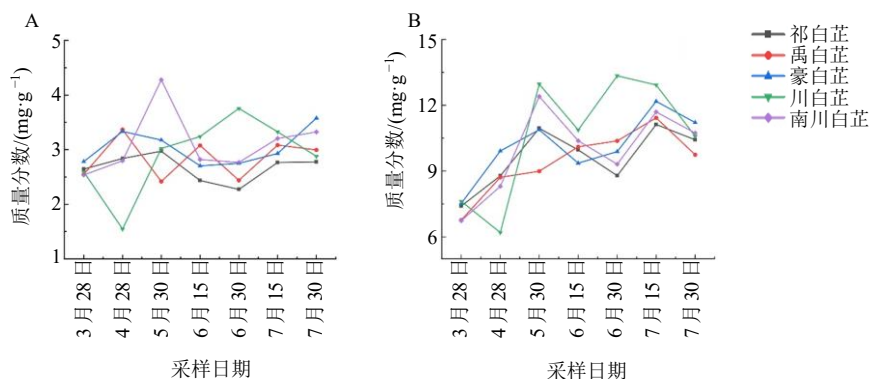


图2 不同种质白芷各发育期欧前胡素 (A) 和总香豆素 (B) 含量变化

Fig. 2 Changes of imperatorin (A) and total coumarin (B) content at different developmental stages of ADR

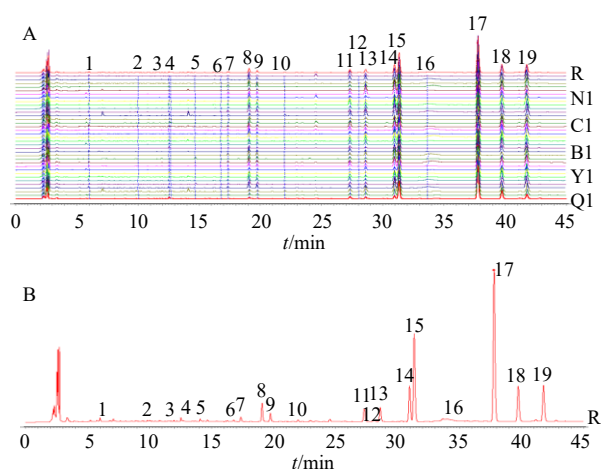


图3 白芷样品的叠加 HPLC-UV 指纹图谱 (A) 及对照图谱 (B)

Fig. 3 Superimposed HPLC-UV fingerprint (A) and control pattern (B) of ADR sample

35 批白芷样品的相似度均在 0.871~0.995, 仅 Y5 相似度小于 0.9, 且不同种质、不同时期白芷样品之间共有峰的相对保留时间 RSD 均低于 0.5%, 而相对峰面积的 RSD 则在 20.78%~124.02%, 说明不同种质、不同时期白芷样品之间在香豆素类成分上较为稳定, 仅在具体的香豆素类成分含量上存在较大差异。

### 3.3 不同采收期对白芷香豆素类含量的影响

基于“3.2”项下不同种质白芷样品香豆素类成分的含量测定结果, 对 6~7 月采收的 4 次样品进行多变量统计分析, 以确定不同种质白芷的合理采收期。

为更好地综合评价不同种质白芷在香豆素类成分上的含量变化规律, 首先采用 PCA 方法对不同种质白芷分别进行综合分析<sup>[17]</sup>。在分析过程中, 首先对其 8 种香豆素类成分含量进行标准化处理, 而后应用

表 2 35 批样品相似度评价

Table 2 Similarity evaluation of 35 batches of samples

编号	相似度	编号	相似度	编号	相似度	编号	相似度	编号	相似度
Q1	0.960	Y1	0.983	B1	0.965	C1	0.980	N1	0.981
Q2	0.964	Y2	0.979	B2	0.983	C2	0.956	N2	0.960
Q3	0.983	Y3	0.983	B3	0.989	C3	0.964	N3	0.989
Q4	0.980	Y4	0.973	B4	0.965	C4	0.994	N4	0.972
Q5	0.993	Y5	0.871	B5	0.995	C5	0.995	N5	0.992
Q6	0.984	Y6	0.963	B6	0.985	C6	0.988	N6	0.972
Q7	0.986	Y7	0.988	B7	0.995	C7	0.993	N7	0.990

协方差矩阵分析提取主成分, 在采用方差最大化正交旋转对特征值及因子载荷矩阵进行处理以更好地让各主成分分子解释各变量<sup>[18]</sup>。如表 3 所示, 不同种质白芷所提取的特征值均大于 1, 且特征值大于 1 的主

成分特征值累计贡献率在 84.508%~93.878%, 说明不同种质白芷所提取的因子能够客观地代表不同种质白芷样品的基本信息和主要特征<sup>[19-20]</sup>。

不同种质白芷 8 种香豆素类成分的载荷如表 4

表3 主成分分析特征值及贡献率

Table 3 Principal component analysis eigenvalues and contribution rates

样品	特征值			特征值贡献率/%			累积贡献率/%
	1	2	3	1	2	3	
祁白芷	3.626	2.355	1.529	45.328	29.435	19.115	93.878
禹白芷	5.103	1.710		63.793	21.376		85.169
亳白芷	2.569	2.551	1.916	32.118	31.892	23.949	87.959
川白芷	3.579	3.329		44.731	41.619		86.350
南川白芷	3.971	2.790		49.635	34.873		84.508

表4 主成分分析旋转变换后的因子载荷矩阵

Table 4 Factor loading matrix of principal component analysis after rotation transformation

样品	测定成分	载荷		
		PC1	PC2	PC3
祁白芷	欧前胡素	-0.387	0.714	0.525
	异欧前胡素	0.899	0.117	0.343
	珊瑚菜素	0.181	-0.042	0.960
	佛手柑内酯	0.732	0.393	0.409
	氧化前胡素	-0.091	0.984	0.012
	白当归脑	0.478	0.812	-0.152
	白当归素	0.971	-0.009	-0.147
禹白芷	水合氧化前胡素	0.959	-0.217	0.035
	欧前胡素	-0.124	0.921	
	异欧前胡素	0.950	0.083	
	珊瑚菜素	0.949	-0.200	
	佛手柑内酯	0.949	0.039	
	氧化前胡素	0.264	0.819	
	白当归脑	0.910	0.016	
亳白芷	白当归素	0.891	0.252	
	水合氧化前胡素	0.833	0.280	
	欧前胡素	-0.290	0.359	0.688
	异欧前胡素	0.823	0.268	0.180
	珊瑚菜素	0.103	-0.222	0.929
	佛手柑内酯	0.284	0.601	0.719
	氧化前胡素	0.000	0.989	0.081
川白芷	白当归脑	0.340	0.892	0.033
	白当归素	0.844	0.381	-0.149
	水合氧化前胡素	0.943	-0.143	-0.011
	欧前胡素	0.576	0.730	
	异欧前胡素	0.736	0.521	
	珊瑚菜素	0.575	0.761	
	佛手柑内酯	0.694	0.386	
南川白芷	氧化前胡素	0.945	0.058	
	白当归脑	0.950	-0.003	
	白当归素	0.261	0.944	
	水合氧化前胡素	-0.172	0.951	
	欧前胡素	0.576	0.730	
	异欧前胡素	0.736	0.521	
	珊瑚菜素	0.575	0.761	
南川白芷	佛手柑内酯	0.694	0.386	
	氧化前胡素	0.945	0.058	
	白当归脑	0.950	-0.003	
	白当归素	0.261	0.944	
	水合氧化前胡素	-0.172	0.951	
	欧前胡素	0.576	0.730	
	异欧前胡素	0.736	0.521	

所示, 载荷绝对值大于 0.5 则表示主成分与测定成分具有较高的相关性, 正、负号表示正相关与负相关。8 种香豆素类成分在不同种质白芷主成分上均具有较高载荷, PC1、PC2、PC3 包含了不同种质白芷 8 种香豆素类成分的全部信息, 能够较好地解释各个变量。

不同种质白芷在不同时期的 8 种香豆素类成分含量变化则采用主成分综合得分进行评价。综合得分 ( $F$ ) 计算方法为各主成分因子得分与特征值贡献率的乘积之和, 其中祁白芷  $F=0.453\ 28\ F1+0.294\ 35\ F2+0.191\ 15\ F3$ , 禹白芷  $F=0.637\ 93\ F1+0.213\ 76\ F2$ , 亳白芷  $F=0.321\ 18\ F1+0.318\ 92\ F2+0.239\ 49\ F3$ , 川白芷  $F=0.447\ 31\ F1+0.416\ 19\ F2$ , 南川白芷  $F=0.496\ 35\ F1+0.348\ 73\ F2$ 。综合评分算结果如表 5 所示, 不同种质白芷 8 种香豆素类成分综合评分均在 7 月中旬达到最大值, 表明 7 月中旬为不同种质白芷香豆素类成分的最佳积累时期, 此时不同种质白芷的质量较好。

### 3.4 不同种质白芷质量差异分析

由“3.3”项下不同种质白芷在不同时期其 8 种香豆素类成分的 PCA 可知, 不同种质白芷 8 种香豆素类成分综合评分均在 7 月中旬达到最大值, 且同期比较下不同种质白芷 8 种香豆素类成分又具有一

定差异。故为进一步探究不同种质白芷在质量上的差异, 本实验进一步固定采收期, 对 7 月 15 日采样的不同种质白芷样品进行分析<sup>[21]</sup>。

**3.4.1 方差分析** 由表 6 可见, 不同种质白芷在适宜采收期 (7 月 15 日) 的香豆素类成分均差异显著。欧前胡素含量以川白芷最高为 3.326 7 mg/g, 显著高于其他种质; 异欧前胡素以禹白芷含量最高为 1.369 3 mg/g, 其次为川白芷的 1.338 4 mg/g, 欧前胡素质量分数依次为川白芷 > 南川白芷 > 亳白芷 > 禹白芷 > 祁白芷; 8 种香豆素总量均有显著性差异, 川白芷质量分数最高为 12.925 9 mg/g, 其次为亳白芷 12.18 mg/g, 香豆素总量依次为川白芷 > 亳白芷 > 南川白芷 > 禹白芷 > 祁白芷。

**3.4.2 PCA** 采用 PCA 对不同种质白芷进行分析, 分析方法与“3.3”项下一致。共提取 3 个主成分, 3 个主成分特征值分别为 2.780、2.480、2.000, 均大于 1; 特征值贡献率分别为 34.749%、30.999%、25.002%, 三者累积贡献率达 90.750%, 说明前 3 个主成分因子能充分反映不同种质白芷的内在质量, 故以此 3 个主成分进行分析。

另外, 不同种质白芷 8 种香豆素类成分的载荷如表 7 所示, 异欧前胡素、珊瑚菜素、白当归脑在 PC1

表 5 主成分分析综合评分结果

Table 5 Comprehensive scoring results of principal component analysis

样品	样品采集时间	F1	F2	F3	F	综合排序
祁白芷	2021-07-15	0.930	0.300	1.317	0.762	1
	2021-07-30	0.489	-0.357	1.202	0.346	2
	2021-06-15	1.247	-0.016	-1.392	0.294	3
	2021-06-30	0.274	-1.016	-0.812	-0.330	4
禹白芷	2021-07-15	1.133	0.554		0.841	1
	2021-06-30	0.790	-0.527		0.392	2
	2021-06-15	0.401	0.606		0.385	3
	2021-07-30	0.275	-0.057		0.163	4
亳白芷	2021-07-15	0.855	0.967	0.659	0.741	1
	2021-07-30	0.197	-0.154	1.762	0.436	2
	2021-06-30	0.845	-0.412	-0.533	0.012	3
	2021-06-15	1.083	-0.467	-1.245	-0.099	4
川白芷	2021-07-15	0.742	0.752		0.645	1
	2021-06-30	0.589	0.521		0.480	2
	2021-06-15	-0.716	1.196		0.177	3
	2021-07-30	-0.083	0.476		0.161	4
南川白芷	2021-07-15	0.889	0.710		0.689	1
	2021-06-15	-0.330	1.595		0.393	2
	2021-07-30	0.554	0.129		0.320	3
	2021-06-30	-0.477	0.404		-0.096	4



表 6 不同种质白芷适宜采收期香豆素类成分含量

Table 6 Contents of coumarins at suitable harvest period of different germplasm of ADR

种质	质量分数/(mg·g <sup>-1</sup> )								
	欧前胡素	异欧前胡素	珊瑚菜素	佛手柑内酯	氧化前胡素	白当归脑	白当归素	水合氧化前胡素	总量
祁白芷	2.764 3e	1.2964c	2.1824b	0.3142c	2.1938d	1.4419e	0.3813a	0.5501b	11.1244e
禹白芷	3.084 1d	1.3693a	2.0210c	0.3257c	1.9081e	1.8698b	0.3544b	0.4929c	11.4253d
亳白芷	2.929 4c	0.9010e	2.2410a	0.4698b	2.3627b	2.4800a	0.3292c	0.4669d	12.1800b
川白芷	3.326 7a	1.3384b	2.1878b	0.4844a	2.9556a	1.5982d	0.3574b	0.6774a	12.9259a
南川白芷	3.204 4b	1.0998d	2.2089a	0.4970a	2.3151c	1.634c	0.2422d	0.4931c	11.6945c

同列不同小写字母代表差异显著,  $P < 0.05$ 。

Different lowercase letters in the same column represent significant differences,  $P < 0.05$ .

表 7 旋转因子载荷

Table 7 Rotated factor loading

测定成分	载荷		
	PC1	PC2	PC3
欧前胡素	0.387	0.348	0.805
异欧前胡素	0.980	-0.027	-0.198
珊瑚菜素	-0.672	0.643	0.072
佛手柑内酯	-0.409	0.562	0.714
氧化前胡素	0.048	0.969	0.214
白当归脑	-0.755	-0.174	0.013
白当归素	0.352	0.147	-0.864
水合氧化前胡素	0.596	0.798	-0.067

上具有较高载荷,说明 PC1 主要反映异欧前胡素、珊瑚菜素、白当归脑的信息,同理,PC2 主要反映氧化前胡素、水合氧化前胡素的信息,PC3 主要反映欧前胡素、佛手柑内酯、白当归素的信息,PC1、PC2、PC3 能够较为全面的解释 8 种香豆素类成分。

不同种质白芷质量差异则采用 3 个主成分 PCA 综合得分进行评价,不同种质白芷 8 种香豆素类成分的综合得分  $F = 0.347 49 F1 + 0.309 99 F2 + 0.250 02 F3$ 。计算结果如表 8 所示,川白芷  $F >$  南

川白芷  $F >$  禹白芷  $F >$  祁白芷  $F >$  亳白芷  $F$ ,说明不同种质白芷在质量上具有一定差异,川白芷质量最好,亳白芷质量在 5 个商品白芷中表现最次。

此外,不同种质白芷药材质量差异采用 SIMCA 16.0 软件进行分析,以使分析结果更加准确可靠;应用 SIMCA 软件对不同种质白芷进行 PCA 与聚类(hierarchical clustering analysis, HCA)分析,通过将各向量中心化和标准化后,仍共计提取出 3 个主成分,其累积方差贡献率仍为 90.750%,表明这 3 个主成分仍能够较为客观地反映不同种质白芷的内在质量和主要信息。

分析结果如图 4 所示,不同种质白芷在质量上

表 8 主成分分析综合得分

Table 8 Comprehensive score of principal component analysis

样品	F1	F2	F3	F	综合排序
川白芷	0.801 32	1.476 27	0.263 41	0.802	1
南川白芷	-0.243 65	-0.262 52	1.400 23	0.184	2
禹白芷	0.828 45	-1.319 92	-0.013 52	-0.125	3
祁白芷	0.215 66	0.009 14	-1.376 57	-0.266	4
亳白芷	-1.601 78	0.097 03	-0.273 55	-0.595	5

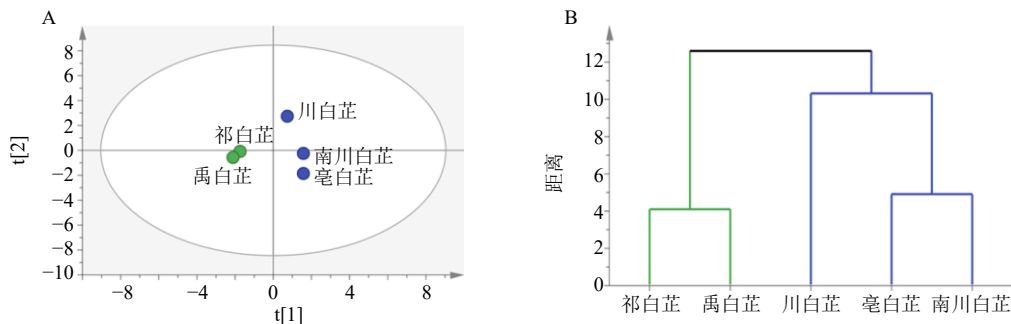


图 4 白芷 PCA (A) 与 HCA (B)

Fig. 4 PCA analysis (A) and HCA analysis (B) of ADR

具有明显差异, PCA 与 HCA 均将不同种质白芷聚为 2 类, 其中祁白芷、禹白芷聚为 1 类, 川白芷、南川白芷、亳白芷聚为 1 类, 说明不同种质白芷在质量上确有明显差异。

## 4 讨论

### 4.1 不同采收时期白芷质量分析

药用植物在不同时期的生理活动不同, 其次代谢产物含量也会随之发生变化, 适宜的采收期对药材的药效成分含量至关重要。中药材的采收时间, 直接制约着中药的质量, 药用植物有效成分含量在生长期呈现动态变化, 不同采收期对其药材质量影响较大, 继而影响其药用价值和商品价值<sup>[22-23]</sup>。每种药用植物的有效成分都有其积累规律, 所以应通过中药不同采收期的成分比较确立其适合的生长年限及合理的采收时期, 以有效保障其药效<sup>[24-25]</sup>。这种基于药效成分含量的中药采收期控制方法广泛应用于枳实<sup>[26]</sup>、刺五加<sup>[27]</sup>、益母草<sup>[28]</sup>、金银花<sup>[29]</sup>、女贞子<sup>[30]</sup>等中药材, 在很大程度上控制了中药质量的波动, 能在最佳采收期下发挥相应的药用价值。本研究发现白芷药材有效成分含量受采收期影响显著, 不同种质白芷不同生长发育时期综合得分显示: 不同种质白芷 8 种香豆素类成分综合评分均在 7 月中旬达到最大值, 上述结果提示, 7 月中旬为不同种质白芷香豆素类成分的最佳积累时期, 此时不同种质白芷的质量较好, 是最适宜白芷的采收时期, 与传统的白芷入伏前 (7 月中旬) 采收经验相一致, 说明传统对于白芷采收时间的统一认识不仅是长期生产实践的经验集成, 还富含着丰富的科学内涵<sup>[31]</sup>。

### 4.2 不同种质白芷质量分析

本实验将各主产区的不同种质白芷引种遂宁白芷基地统一播种栽培, 可以最大限度排除生长环境和栽培年限等因素的影响, 差异的产生主要来源于种质的不同, 即原种质遗传物质的差异。PCA 和 HCA 结果显示, 5 个种质白芷被分为了 2 类, 其中川白芷、南川白芷及亳白芷聚为一类, 祁白芷、禹白芷聚为一类, 推测原因, 可能由于其基原和地环境有关。《中华本草》<sup>[32]</sup>载: “杭白芷: 产浙江杭州、余姚、临海; 四川遂宁、达县、内江和重庆市亦产。产于四川者又称川白芷。祁白芷: 产河北安国, 河南长葛、禹县。产河南者又称禹白芷。”根据《遂宁县志》记载, 川白芷距今已有 400~600 年的栽培历史, 相传为明朝时期从浙江带回种籽 (杭白芷) 于四川遂宁栽培<sup>[33]</sup>。由此可见, 川白芷与南川白芷二者为同一基

原, 是《中国植物志》所载的杭白芷 *A. dahurica* cv. 'Hangbaizhi'<sup>[34]</sup>。禹白芷相比于川白芷栽培历史较短, 但也有 200 余年, 王梦月等<sup>[35]</sup>经本草考证认为, 明中期河南禹州开始有栽培白芷, 应是华北一带的野生白芷 *A. dahurica* 经过驯化后形成的栽培品, 祁白芷的栽培历史不早于 20 世纪 30 年代, 可能是从河南引种栽培而得, 其与禹白芷为同一品种 *A. dahurica* cv. 'Qibaizhi'<sup>[34]</sup>。而亳白芷栽培历史最短, 大量栽培始于 20 世纪 70 年代末, 由于安徽白芷产业的急速发展, 各地引种导致其种质资源复杂, 品质也参差不齐<sup>[36-37]</sup>。

不同种质白芷 8 种香豆素类成分含量测定结果表明, 不同种质白芷成分存在较大差异, 总香豆素含量显示: 川白芷 > 南川白芷 > 亳白芷 > 禹白芷 > 祁白芷, 说明川白芷在总香豆素类成分含量方面具有显著优势。不同种质白芷质量综合得分显示: 川白芷  $F >$  南川白芷  $F >$  禹白芷  $F >$  祁白芷  $F >$  亳白芷  $F$ , 结果表明川白芷质量最优, 而亳白芷质量较差, 可能是其基原混杂导致。传统认为, 杭白芷、川白芷品质上乘, 疗效更好。民国《药物出产辩》<sup>[38]</sup>载: “产四川为正……有产浙江宁波杭州等, 名杭芷, 又名宁波芷, 又名老头芷, 味辛辣, 不适用。有名会芷, 产河南, 如无川芷, 则用会芷亦可。”因此, 为了确保白芷药材质量, 必须从源头把关, 加强对白芷种质资源的管理, 充分保障质量上乘的川 (杭) 白芷种质纯正。

### 4.3 质量评价与控制

目前, 针对白芷药材的质量评价研究多选择欧前胡素和异欧前胡素作为参照物<sup>[39]</sup>, 《中国药典》2020 年版中也仅以欧前胡素作为白芷药材质量控制的指标性成分, 不能全面反映白芷药材的质量及不同种质白芷之间的质量差异。因此, 本研究建立了更加全面的质量评价方法, 对不同采收期、不同种质白芷药材中 8 种香豆素类成分进行了含量测定, 并采用综合评分方法对其进行质量评价。所建立的评价方法简便、准确, 有助于更好的了解不同种质白芷之间的香豆素类化学成分差异, 为不同种质白芷药材的综合评价与控制提供了方法和数据支撑。

**利益冲突** 所有作者均声明不存在利益冲突

### 参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2020: 109.
- [2] Pfeifer I, Murauer A, Ganzera M. Determination of coumarins in the roots of *Angelica dahurica* by

- supercritical fluid chromatography [J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2016, 129: 246-251.
- [3] 练有扬, 杨娜, 赵雨晴, 等. 白芷的化学成分及药理活性研究进展 [J]. *科学技术创新*, 2019(3): 36-37.
- [4] 石欢, 封燮, 常雅晴, 等. 基于多成分含量测定和化学计量学的不同基原白芷药材质量评价研究 [J]. *中草药*, 2023, 54(11): 3676-3684.
- [5] 吴文平, 索彩仙, 霍文杰, 等. 不同产地白芷药材质量评价 [J]. *亚太传统医药*, 2021, 17(10): 28-34.
- [6] 张平, 马潇, 李冬华, 等. 白芷饮片全国评价性抽验结果分析与多指标成分一测多评法研究 [J]. *中草药*, 2019, 50(14): 3329-3336.
- [7] 宋军娜, 牛立云, 侯芳洁, 等. 安国道地药材祁白芷不同播种时间和不同采收时间指标成分含量变化 [J]. *时珍国医国药*, 2015, 26(5): 1245-1246.
- [8] 晏宇杭, 卢丽洁, 周永峰, 等. 川白芷产地趁鲜切制与传统切制方法对其质量的影响 [J]. *中草药*, 2021, 52(14): 4176-4184.
- [9] 朱兴龙, 陈晓妍, 周永峰, 等. 不同加工方法及干燥温度对白芷饮片品质的影响 [J]. *中草药*, 2023, 54(8): 2427-2436.
- [10] 马逾英, 郭丁丁, 蒋桂华, 等. 白芷种质资源的调查报告 [J]. *华西药学杂志*, 2009, 24(5): 457-460.
- [11] 牛倩, 栗进才, 郭伟娜, 等. 白芷道地产区及种质的沿革与变迁 [J]. *安徽农学通报*, 2018, 24(13): 39-40.
- [12] 郭耀杰, 吴卫, 李静夜, 等. 川白芷不同品种(系)挥发油成分 GC-MS 分析 [J]. *中国实验方剂学杂志*, 2013, 19(8): 110-116.
- [13] 徐博, 吴翠, 徐靓, 等. 白芷药材采后各环节影响质量的因素调研与对策建议 [J]. *中国实验方剂学杂志*, 2021, 27(3): 149-155.
- [14] 王丽赞, 孙健, 陈梦莹, 等. 不同产区白芷遗传多样性和品质特征 [J]. *浙江农林大学学报*, 2023, 40(1): 30-37.
- [15] 翟娟园, 吴卫, 廖凯, 等. 土壤环境对川白芷产量和品质的影响研究 [J]. *中草药*, 2010, 41(6): 984-988.
- [16] 熊英. 川白芷的品质研究 [D]. 成都: 成都中医药大学, 2003.
- [17] 杜倩倩, 张铁军, 谢冬梅, 等. 基于指纹图谱结合化学模式识别法对不同种质白芍质量评价 [J]. *中草药*, 2023, 54(10): 3292-3301.
- [18] 薛非非, 王勃, 吕辰子, 等. 款冬花不同炮制品的 HPLC 指纹图谱比较 [J]. *中国实验方剂学杂志*, 2018, 24(14): 7-14.
- [19] 王露露, 孙倩怡, 杨慧海, 等. 模式识别及其在中药质量评价中的应用 [J]. *中草药*, 2016, 47(23): 4282-4288.
- [20] 黎氏文梅, 陶爱恩, 赵飞亚, 等. 基于红外光谱结合化学计量学的青叶胆及其近缘种亲缘关系研究 [J]. *中草药*, 2019, 50(12): 2983-2989.
- [21] 胥爱丽, 钟惠娴, 孙冬梅, 等. 基于 HPLC 指纹图谱成分含量和化学模式识别不同产地防风与水防风 [J]. *中成药*, 2023, 45(5): 1557-1565.
- [22] 王树梅, 德格吉日呼, 何祥, 等. 蒙药材蓝盆花不同采收期的木樨草素含量动态变化研究 [J]. *中国民族医药杂志*, 2023, 29(6): 34-36.
- [23] 杨艳芳, 朱艳平, 张炳武, 等. 不同采收时间鹅不食草中 2 种倍半萜内酯的含量测定 [J]. *时珍国医国药*, 2014, 25(5): 1209-1211.
- [24] 刘哲, 刘孟奇, 黄艳梅, 等. 基于多指标成分定量结合化学计量学评价不同产地和不同采收期桔梗质量 [J]. *中草药*, 2024, 55(13): 4516-4525.
- [25] 刘锦茵, 赖长江生, 梁嫌, 等. 中药采收期的机理与控制方法的研究进展 [J]. *中药材*, 2022, 45(8): 2019-2025.
- [26] 邓可众, 陈虹, 熊艺, 等. 不同产地及不同采收期江枳实的 UPLC 指纹图谱研究 [J]. *中药材*, 2017, 40(9): 2051-2054.
- [27] 李俊萍, 付士朋, 王谦博, 等. 多指标综合评价刺五加叶适宜采收期的研究 [J]. *中草药*, 2019, 50(13): 3187-3192.
- [28] 朱启亮, 黄玉梅, 高明, 等. 不同产地、部位和采收期益母草中药效成分研究 [J]. *中药材*, 2017, 40(12): 2828-2831.
- [29] 黄文静, 熊乐文, 张龙霏, 等. 不同种质金银花发育过程中黄酮类成分含量变化规律研究 [J]. *中草药*, 2022, 53(10): 3156-3164.
- [30] 谭会颖, 陈文华, 郑晓文, 等. 不同采收期女贞子中 4 种成分的动态变化 [J]. *时珍国医国药*, 2019, 30(3): 697-699.
- [31] 李化, 黄璐琦, 杨滨. 论植物物候学指导中药材采收期的研究 [J]. *中国药学杂志*, 2008, 43(19): 1441-1444.
- [32] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草(第 5 卷) [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1998: 56.
- [33] 遂宁市地方志编纂委员会. 遂宁县志 [M]. 成都: 巴蜀书社, 1992: 163.
- [34] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志(第四十二卷, 第一分册) [M]. 北京: 科学出版社, 1993: 78.
- [35] 王梦月, 贾敏如. 白芷本草考证 [J]. *中药材*, 2004, 27(5): 382-385.
- [36] 王艺涵, 赵佳琛, 翁倩倩, 等. 经典名方中白芷的本草考证 [J]. *中国现代中药*, 2020, 22(8): 1320-1330.
- [37] 王萍. 亳州产白芷质量分析及产地加工方法的研究 [D]. 合肥: 安徽中医药大学, 2015.
- [38] 陈仁山. 药物出产辨 [M]. 广州: 朗明印刷社, 1930: 8.
- [39] 路立峰, 高源, 汤志强. 白芷质量控制的研究进展 [J]. *中国药房*, 2017, 28(15): 2156-2160.