甘肃各主产区当归 UPLC 多成分含量测定及评析

徐小琼[1,2],陈 博[1],张小波[3],陈 娟[4],晋 玲[1,5*]

[1]甘肃中医药大学,兰州 730000;[2] 甘肃医学院,平凉 744000;
[3]中国中医科学院中药资源中心 道地药材国家重点实验室培育基地,北京 100700;
[4]兰州大学药学院;[5] 甘肃中医药大学中(藏)药资源研究所,兰州 73000

摘 要:本研究建立了 UPLC 同时测定甘肃省各产区当归中 8 个指标成分含量的方法,采用 Waters ACQUITY UPLC® BEH C_{18} 色谱柱(2.1 mm×50 mm,1.7 μm),流动相甲醇-1% 乙酸水,梯度洗脱,体积流量 0.3 mL/min,柱温 30 ℃,检测波长 270 nm。经方法学验证,重复性、稳定性、精密度、加样回收率 RSD 均小于 3%,8 个指标成分在各自范围内线性关系良好,相关系数(R^2)大于 0.999。结合主成分分析对不同产区当归综合品质进行研究,主成分分析结果显示定西市各产区当归总体质量优于其他各市,另外绿原酸、洋川芎内酯 A、藁本内酯含量在不同产地样品中存在较大波动,对当归的质量有较大影响,以上研究结果为甘肃省当归的质量评价提供了理论基础。

关键词:当归;化学成分;UPLC;主成分分析

中图分类号:R284.1 **文献标识码**:A **文章编号**:1001-6880(2020)6-1014-09

DOI:10.16333/j.1001-6880.2020.6.015

Determination and evaluation of multicomponent content of *Angelica sinensis* in the main production areas of Gansu by UPLC

XU Xiao-qiong[1,2], CHENG Bo[1], ZHANG Xiao-Bo[3], CHEN Juan[4], JIN Ling[1,5*]

[1]*Gansu University of Chinese Medicine, Lanzhou 730000, China*;
[2]*Gansu Medical College, Pingliang 744000, China*;
[3]*State Key Laboratory Breeding Base of Dao-di Herbs, National Resource Center for Chinese Materia, China Academy of Chinese Medical Sciences, Beijing 100700, China*;
[4]*School of Pharmacy, Lanzhou University*; [5]*Research Instiute of Chinese (Tibetan) Medicinal Resources, Lanzhou 730000, China*

Abstract: In this work, an UPLC method was developed for the simultaneous determination of 8 components in *Angelica sinensis* in Gansu Province. Chromatographic separation was performed on a Waters ACQUITY UPLC® BEH C_{18} column (2.1 mm×50 mm, 1.7 μm) through a gradient delivery of a mixture of methanol and 1% acetic acid at a flow rate of 0.3 mL/min. The column temperature was maintained at 30 ℃, and the detection wavelength was set at 270 nm. The results of method validation showed that the RSDs of reproducibility, stability, precision and recovery were all less than 3%, and all of the analytes exhibited good linearity (R^2 >0.999) in a relatively wide concentration range. Principal component analysis was further applied to study the comprehensive quality of *Angelica sinensis* in different producing areas and the results suggested that the quality of *Angelica sinensis* in Dingxi City was better than that in other cities. In addition, the contents of chlorogenic acid, senkyunolide A and ligustilide fluctuated greatly for different areas, which had great influence on the quality of *Angelica sinensis*. The obtained findings provided a theoretical basis for the quality evaluation of *Angelica sinensis* in Gansu Province.

Key words: *Angelica sinensis*; chemical composition; UPLC; principal component analysis

当归为伞形科植物当归 *Angelica sinensis* (Oliv.) Diels 的干燥根,秋季采挖,除去须根和泥沙,捆成小把,晾干。当归味甘、辛,性温,归心、肝、脾经,具有活血、调经、止痛的功效[1,2]。甘肃自古为当归道地产区,年产量占全国当归总产量的 80% 以上,甘肃省作为全国当归药材生产大省,80 年代

收稿日期:2019-11-27 接受日期:2020-05-21
基金项目:甘肃省基础研究创新群体(1606RJIA323);国家自然科学基金地区科学基金(81360615)
*通信作者 Tel:86-013659428030;E-mail:zyxyjl@163.com

天然产物研究与开发

初至今,种植面积大幅增加,盲目引种栽培,导致当归产量供过于求,但药材质量参差不齐[3-7]。本课题组在甘肃省各县区实地调查采样,采样点达 22 个,样品均为栽培品,采用 UPLC 建立了当归指标含量测定方法,结合主成分分析方法进行分类分析,并测定其中 8 个指标成分含量,以期为甘肃省当归质量控制提供依据。

1　仪器与材料

Waters Acquity UPLC 超高效液相色谱仪(美国 Waters 公司);CP114 型电子分析天平(奥豪斯仪器(上海)有限公司);101 型电热鼓风干燥箱(北京市永光明医疗器械厂);Option R7 utra AN 超纯水系统(英国 Elga Lab Waters 公司);KQ 5200DV 型数控超声波清洗仪(昆山市超声仪器有限公司);0.22 μm 微孔滤膜(上海安谱实验科技股份有限公司)。

绿原酸(批号:L-007-181112)、阿魏酸(批号:A-002-181216)、洋川芎内酯 I(批号:Y-085-181011)、洋川芎内酯 H(批号:Y-084-190527)、洋川芎内酯 A(批号:Y-083-181011)、阿魏酸松柏酯(批号:A-001-181103)、藁本内酯(批号:G-010-181230)、丁烯基苯酞(批号:D-057-190506)对照品(成都瑞芬思生物科技有限公司,纯度均在 98% 以上)。甲醇色谱纯,水为超纯水,其他试剂均为分析纯。22 批当归样品均为本课题组自采,经甘肃中医药大学晋玲教授鉴定均为药典正品。样品阴干,打粉过 3 号筛(50 目)备用,具体采样信息见表 1。

表 1　当归药材样品信息

Table 1　Information for *A. sinensis*

编号 No.	产地 Area	采收时间 Harvest time	经度 Longitude	纬度 Latitude	海拔 Height(m)	地形 Topography
1	定西 临洮县	2018 年 10 月	104°02′50″	35°16′31″	2 253	坡地
2	定西 渭源县	2018 年 10 月	104°17′41″	35°10′35″	2 313	梯田
3	定西 漳县	2018 年 10 月	104°24′82″	34°83′52″	2 279	坡地
4	定西 岷县	2018 年 10 月	103°56′25″	34°38′05″	2 387	山坡地
5	甘南 卓尼县	2018 年 10 月	103°30′57″	34°37′15″	2 706	坡地
6	甘南 临潭县	2018 年 10 月	103°25′47″	34°42′74″	2 839	梯田
7	甘南 舟曲县	2018 年 10 月	103°54′43″	34°54′43″	2 368	坡地
8	甘南 迭部县	2018 年 10 月	103°57′05″	34°06′58″	2 291	坡地
9	兰州 永登县	2018 年 10 月	103°08′51″	36°83′42″	2 514	川地
10	临夏 积石山县	2018 年 10 月	102°86′38″	35°69′21″	2 397	梯田
11	临夏 康乐县	2018 年 10 月	103°68′56″	35°15′05″	2 246	梯田
12	临夏 临夏县	2018 年 10 月	102°97′14″	35°53′87″	2 511	梯田
13	陇南 宕昌县	2018 年 10 月	104°09′54″	34°17′03″	2 340	川地
14	陇南 礼县	2018 年 10 月	104°08′05.62″	33°09′65.34″	1 900	山坡地
15	陇南 文县	2018 年 10 月	104°37′15.00″	33°07′24.00″	1 990	山坡地
16	陇南 武都县	2018 年 10 月	104°49′36.17″	33°32′12.16″	2 011	山坡地
17	天水 清水县	2018 年 10 月	106°25′52.77″	34°47′22.16″	2 054	山坡地
18	天水 武山县	2018 年 10 月	104°54′31.26″	34°29′51.25″	2 150	山坡地
19	武威 古浪县	2018 年 10 月	103°04′08″	37°21′82″	2 485	川地
20	武威 天柱县	2018 年 10 月	102°35′46″	37°27′83″	2 380	山地
21	张掖 民乐县	2018 年 10 月	100°53′28″	38°16′53″	2 667	川地
22	张掖 肃南县	2018 年 10 月	100°43′43″	38°23′43″	2 558	坡地

天然产物研究与开发

2 方法与结果

2.1 色谱条件

Waters ACQUITY UPLC® BEH C_{18} 色谱柱(2.1 mm×50 mm,1.7 μm);流动相为甲醇(A)-1%乙酸水(B),梯度洗脱(0~5 min,5%→30% A;5~6.5 min,30%→35% A;6.5~8.5 min,35%→50% A;8.5~14 min,50%→80% A;14~17 min,80% A;17~22 min,80%→100% A;22~27 min,100%→5% A);流速 0.3 mL/min;检测波长 270 nm;柱温 30 ℃;样品温度 20 ℃,进样量 3 μL。

2.2 溶液制备

2.2.1 混合对照品溶液制备

分别取绿原酸、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、藁本内酯、丁烯基苯酞对照品适量,精密称定,加甲醇制成每 1 mL 分别含绿原酸 0.061 0 mg、阿魏酸 0.050 0 mg、洋川芎内酯 I 0.040 0 mg、洋川芎内酯 H 0.024 0 mg、洋川芎内酯 A 0.063 6 mg、阿魏酸松柏酯 0.224 mg、藁本内酯 2.00 mg、丁烯基苯酞 0.032 8 mg 的各对照品储备液。再精密吸取各对照品储备液各 1 mL,置 10 mL 棕色容量瓶中,以甲醇定容至刻度,作为混合对照品溶液,混标色谱图见图 1A。

2.2.2 供试品溶液制备

取样品粉末约 5.0 g,精密称定,置具塞锥形瓶中,加入 50% 甲醇 50 mL,称定重量,超声提取(60 kHz,250 W)45 min,放冷,称重并用 50% 甲醇补足减失的重量,过滤,取续滤液,过 0.22 μm 微孔滤膜,即得,样品色谱图见图 1B。

2.2.3 线性范围考察

分别精密吸取上述对照品储备液各 1 mL,再逐级稀释 1、10、20、30、40 倍,制成 5 个系列浓度的对照品溶液。分别精密吸取 3 μL 注入高效液相色谱仪,测定峰面积,以峰面积(Y)对进样量(X)进行线性回归,结果见表 2。

2.3 方法学考察

2.3.1 精密度试验

取 1 号样品,按“2.2.2”项下方法制备供试品溶液,按“2.1”项色谱条件连续进样 6 次,测得 8 个

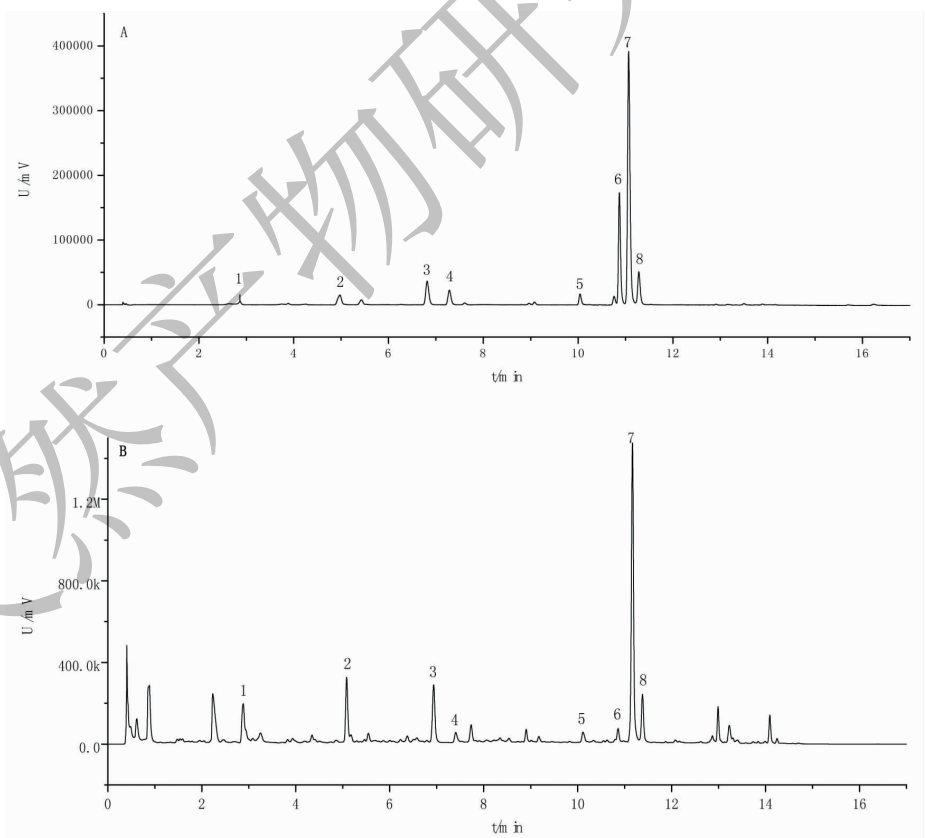

图 1 混合对照品(A)和当归样品(B)UPLC 图

Fig. 1 UPLC chromatograms of mixed standard (A) and *Angelica sinensis* (B)

注:1. 绿原酸;2. 阿魏酸;3. 洋川芎内酯 I;4. 洋川芎内酯 H;5. 洋川芎内酯 A;6. 阿魏酸松柏酯;7. 藁本内酯;8. 丁烯基苯酞。

Note: 1. Chlorogenic acid; 2. Ferulic acid; 3. Senkyunolide I; 4. Senkyunolide H; 5. Senkyunolide A; 6. Coniferyl ferulate; 7. Ligustilide; 8. Butenyl phthalide.

天然产物研究与开发

共有峰相对峰面积 RSD 分别为 2.67%、1.91%、1.02%、0.96%、2.91%、1.72%,2.02%、1.32%,表明仪器精密度良好。

2.3.2　重复性试验

取 1 号样品 6 份,按“2.2.2”项下方法制备供试品溶液,按“2.1”项色谱条件进样测定,测得 8 个共有峰相对峰面积 RSD 分别为 2.77%、2.58%、2.00%、1.96%、2.91%、2.42%、2.62%、2.02%,表明该方法重复性良好。

2.3.3　稳定性试验

取 1 号样品,按“2.2.2”项下方法制备供试品溶液,于 0、2、4、12、48 h 按“2.1”项色谱条件进样测定 5 次,测得 8 个共有峰相对峰面积 RSD 分别为 2.81%、2.58%、2.31%、2.00%、2.88%、2.52%,2.69%、2.43%,表明供试品溶液在 48 h 内稳定性良好。

表 2　线性关系考察结果

Table 2　The results of calibration

化合物 Compound	线性范围 Linear range(μg)	r	回归方程 Regression equation
绿原酸 Chlorogenic acid	1.525 ~ 61.000	0.999 9	$Y=7.348\times10^{3}X+11.24$
阿魏酸 Ferulic acid	1.250 ~ 50.000	0.999 5	$Y=2.297\times10^{5}X+354.1$
洋川芎内酯 I Senkyunolide I	1.000 ~ 40.000	0.999 9	$Y=6.808\times10^{5}X+163.5$
洋川芎内酯 H Senkyunolide H	0.600 ~ 24.000	0.999 9	$Y=6.391\times10^{5}X+152.1$
洋川芎内酯 A Senkyunolide A	1.590 ~ 63.600	0.999 7	$Y=3E+0.6X+409.9$
阿魏酸松柏酯 Coniferyl ferulate	5.600 ~ 224.00	0.999 4	$Y=3.676\times10^{5}X-285.9$
藁本内酯 Ligustilide	50.00 ~ 20000	0.999 7	$Y=8.927\times10^{4}X+2668$
丁烯基苯酞 Butenyl phthalide	0.820 ~ 32.800	0.999 9	$Y=6.248\times10^{5}X-210.8$

2.3.4　加样回收率试验

取 1 号样品 6 份,每份约 5.0 g,精密称定,分别精密加入绿原酸、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、藁本内酯、丁烯基苯酞各对照品适量,按“2.2.2”项下方法制备供试品溶液,供试品溶液均稀释 50 倍,按“2.1”项色谱条件进样测定。计算加样回收率及 RSD%,结果见表 3,均符合要求。

表 3　加样回收实验结果

Table 3　Results of recovery tests

化合物 Compound	样品中含量 Original amount (mg)	加入量 Added amount (mg)	测得量 Detected amount (mg)	回收率 Recovery (%)	平均回收率 Average recovery (%)	RSD (%)
绿原酸 Chlorogenic acid	0.471 3	0.474 4	0.950 1	0.990 8	98.70	2.70
	0.475 0	0.474 4	0.973 5	0.951 7		
	0.475 9	0.474 4	0.959 1	0.981 8		
	0.475 4	0.474 4	0.934 5	1.033 3		
	0.475 3	0.474 4	0.959 0	0.980 8		
	0.475 3	0.474 4	0.959 0	0.980 8		
阿魏酸 Ferulic acid	0.058 6	0.059 0	0.117 1	1.008 0	96.90	2.90
	0.058 7	0.059 0	0.119 0	0.977 9		
	0.058 9	0.059 0	0.118 3	0.992 8		
	0.059 0	0.059 0	0.121 0	0.951 1		
	0.059 0	0.059 0	0.121 2	0.948 1		
	0.059 0	0.059 0	0.122 0	0.936 0		

天然产物研究与开发

续表 3(Continued Tab. 3)

化合物 Compound	样品中含量 Original amount (mg)	加入量 Added amount (mg)	测得量 Detected amount (mg)	回收率 Recovery (%)	平均回收率 Average recovery (%)	RSD (%)
洋川芎内酯 I Senkyunolide I	0.021 0	0.021 0	0.042 9	0.960 3	93.30	3.00
	0.021 0	0.021 0	0.044 0	0.914 3		
	0.021 0	0.021 0	0.044 3	0.902 6		
	0.021 0	0.021 0	0.043 8	0.922 4		
	0.021 0	0.021 0	0.043 8	0.922 4		
	0.021 0	0.021 0	0.042 6	0.973 6		
洋川芎内酯 H Senkyunolide H	0.004 3	0.004 1	0.008 4	1.000 0	94.90	2.80
	0.004 1	0.004 1	0.008 6	0.925 8		
	0.004 1	0.004 1	0.008 5	0.951 5		
	0.004 2	0.004 1	0.008 6	0.932 1		
	0.004 2	0.004 1	0.008 6	0.936 4		
	0.004 1	0.004 1	0.008 5	0.947 1		
洋川芎内酯 A Senkyunolide A	0.002 3	0.002 4	0.004 7	1.008 5	98.60	2.70
	0.002 3	0.002 4	0.004 7	1.005 1		
	0.002 3	0.002 4	0.004 7	0.995 0		
	0.002 3	0.002 4	0.004 7	1.003 0		
	0.002 2	0.002 4	0.004 7	0.960 0		
	0.002 1	0.002 4	0.004 6	0.944 0		
阿魏酸松柏酯 Coniferyl ferulate	0.020 1	0.026 2	0.048 6	0.919 6	92.70	2.70
	0.020 1	0.026 2	0.049 0	0.906 9		
	0.019 7	0.026 2	0.047 0	0.960 1		
	0.017 1	0.026 2	0.046 4	0.894 5		
	0.018 8	0.026 2	0.046 9	0.932 7		
	0.019 9	0.026 2	0.047 5	0.949 6		
藁本内酯 Ligustilide	0.804 8	0.813 9	1.629 0	0.987 5	98.00	2.30
	0.788 2	0.813 9	1.631 0	0.965 7		
	0.799 3	0.813 9	1.649 0	0.957 9		
	0.809 2	0.813 9	1.607 0	1.020 2		
	0.805 2	0.813 9	1.632 0	0.984 4		
	0.805 2	0.813 9	1.648 0	0.965 7		
丁烯基苯酞 Butenyl phthalide	0.014 7	0.018 0	0.032 9	0.989 6	98.00	2.30
	0.014 4	0.018 0	0.033 1	0.964 6		
	0.014 8	0.018 0	0.033 0	0.991 7		
	0.014 4	0.018 0	0.032 2	1.013 5		
	0.015 4	0.018 0	0.034 1	0.963 6		
	0.015 4	0.018 0	0.034 3	0.953 4		

2.4 含量测定

吸取“2.2.1”,“2.2.2”项下混合对照品溶液和 22 份样品溶液各 3 μL,按“2.1”项色谱条件进样测定,用外标法计算含量,结果见表 4。

天然产物研究与开发

表 4　含量测定结果

Table 4　Results of content determination (%)

编号 No.	绿原酸 Chlorogenic acid	阿魏酸 Ferulic acid	洋川芎内酯 I Senkyunolide I	洋川芎内酯 H Senkyunolide H	洋川芎内酯 A Senkyunolide A	阿魏酸松柏酯 Coniferyl ferulate	藁本内酯 Ligustilide	丁烯基苯酞 Butenyl phthalide
1	0.475	0.059	0.020	0.004	0.002	0.026	0.814	0.017
2	0.178	0.117	0.039	0.005	0.000	0.030	1.455	0.016
3	0.106	0.065	0.035	0.005	0.001	0.020	0.658	0.019
4	0.178	0.117	0.039	0.005	0.000	0.030	1.455	0.016
5	0.838	0.055	0.012	0.003	0.001	0.011	0.650	0.009
6	0.414	0.074	0.022	0.004	0.001	0.036	1.005	0.023
7	0.330	0.081	0.020	0.004	0.001	0.036	1.386	0.017
8	0.185	0.026	0.003	0.003	0.001	0.015	0.887	0.005
9	0.115	0.046	0.008	0.003	0.001	0.039	1.206	0.009
10	0.642	0.065	0.000	0.016	0.001	0.005	0.243	0.229
11	0.161	0.093	0.024	0.005	0.002	0.026	1.328	0.016
12	0.784	0.097	0.000	0.025	0.002	0.010	0.163	0.167
13	0.178	0.117	0.039	0.005	0.000	0.030	1.455	0.016
14	0.408	0.059	0.027	0.006	0.004	0.002	0.903	0.027
15	0.361	0.098	0.017	0.004	0.001	0.082	0.685	0.010
16	0.033	0.085	0.031	0.008	0.001	0.005	0.885	0.032
17	0.011	0.085	0.028	0.008	0.001	0.002	1.226	0.027
18	0.242	0.041	0.008	0.002	0.002	0.051	0.637	0.006
19	0.029	0.097	0.033	0.009	0.002	0.003	0.617	0.034
20	0.366	0.052	0.006	0.002	0.001	0.067	1.381	0.003
21	0.205	0.090	0.031	0.005	0.000	0.035	2.303	0.017
22	0.147	0.058	0.012	0.004	0.002	0.058	1.372	0.014

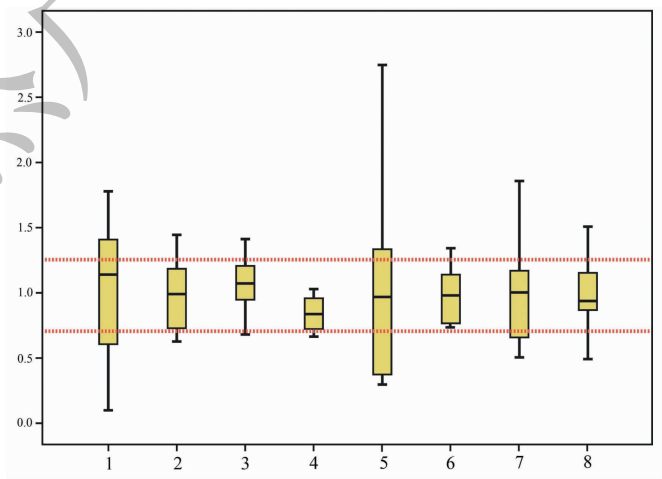

图 2　不同产区样品 8 种成分含量箱线图

Fig. 2　Box-plot of 8 compounds in samples from different producing areas

注:成分 1 ~ 8 同图 1。Note:Components 1-8 are the same as Fig. 1.

天然产物研究与开发

2.5 *P* 值分析[8,9]

为了探究各产地当归药材的质量波动，引用 1 个易于计算和可见的参数 *P* 值，对不同产地当归药材的质量进行评价，计算公式为 $P = Ci/\overline{Ci}$ 其中 *Ci* 表示指标成分的测定含量，而 $\overline{Ci}$ 表示 22 个不同产地当归的平均含量，*P* 值越接近 1，样品间的一致性越好。一般来说，*P* 值在 0.75 ~ 1.25 的范围内是可以接受的(见图 2)，从中观察到 3 个异常值，即绿原酸、洋川芎内酯 A、和藁本内酯。异常值是导致当归样品质量波动的重要因素。表明绿原酸、洋川芎内酯 A、藁本内酯在不同产区样品中存在较大波动，对当归药材的质量有较大影响。

2.6 当归指标成分主成分分析(PCA)[10]

用 SPSS 19.0 软件对 22 份不同产区当归药材中 8 个指标成分含量的原始数据进行标准化处理，以主成分的特征值及贡献率为依据，进行主成分分析，计算相关系数矩阵，主成分特征值、累积贡献率，并计算主成分综合得分，对各产区当归药材综合质量进行评价。根据因子分析结果可得主成分特征值见表 5，由表 5 可知，当归主成分分析中前 2 个主成分的特征值均大于 1，第 3 个主成分特征值接近 1，前 3 个主成分的连线较陡峭，累积方差贡献率为 75.358%，以因子的方差累计贡献率达到 70% 以上作为主成分提取的标准，提取前 3 个主成分进行分析较为合适，当归主成分矩阵见表 6。

根据表 5、6，以 X_1、X_2、X_3 代表 3 个主成分，作为 22 份不同产区当归 8 个指标成分所表达的信息，建立当归质量的评价模型，得出如下线性关系表达式：

$$X_1 = 0.209H_1 - 0.016H_2 - 0.165H_3 + 0.26H_4 + 0.136H_5 - 0.143H_6 - 0.247H_7 + 0.281H_8$$

$$X_2 = -0.109H_1 + 0.458H_2 + 0.401H_3 + 0.244H_4 - 0.073H_5 - 0.25H_6 + 0.078H_7 + 0.094H_8$$

$$X_3 = 0.425H_1 + 0.334H_2 - 0.191H_3 + 0.119H_4 - 0.598H_5 + 0.525H_6 + 0.159H_7 + 0.176H_8$$

表达式中各变量不是原始变量，而是标准化变量，将上述表达式，与所对应的 3 个主成分的方差贡献率结合，得到当归质量综合评价函数的表达式 $X_{综合得分} = (39.418X_1 + 23.828X_2 + 12.112\ X_3)/75.358$，根据以上表达式得到不同产区当归综合得分及排序见表 7。综合得分越高，表明当归质量越好。甘肃省各产区当归的综合得分为：定西岷县 > 定西漳县 > 定西临洮县 > 定西渭源县 > 陇南宕昌县 > 陇南文县 > 陇南礼县 > 陇南武都县 > 天水清水县 > 天水武山县 > 临夏康乐县 > 临夏积石山县 > 临夏临夏县 > 武威古浪县 > 甘南卓尼县 > 甘南临潭县 > 甘南舟曲县 > 甘南迭部县 > 武威天柱县 > 张掖肃南县 > 张掖民乐县 > 兰州永登县。

表 5 主成分特征值

Table 5 Eigenvalue of the principal component

主成份 Principal component	初始特征值 Initial eigenvalue			提取平方和载入 Extraction sums of squared loading		
	特征值 Eigenvalue	贡献率 Contribution(%)	累积贡献率 Cumulative(%)	特征值 Eigenvalue	贡献率 Contribution(%)	累积贡献率 Cumulative(%)
1	3.153	39.418	39.418	3.153	39.418	39.418
2	1.906	23.828	63.246	1.906	23.828	63.246
3	0.969	12.112	75.358	-	-	-

表 6 当归主成分矩阵

Table 6 Composition matrix of A. sinensis

化合物 Compound	主成分 1 Component 1	主成分 2 Component 2	主成分 3 Component 3
绿原酸 Chlorogenic acid	0.209	-0.109	0.425
阿魏酸 Ferulic acid	-0.016	0.458	0.334
洋川芎内酯 I Senkyunolide I	-0.165	0.401	-0.191
洋川芎内酯 H Senkyunolide H	0.260	0.244	0.119

天然产物研究与开发

续表 6(Continued Tab. 6)

化合物 Compound	主成分 1 Component 1	主成分 2 Component 2	主成分 3 Component 3
洋川芎内酯 A Senkyunolide A	0.136	-0.073	-0.598
阿魏酸松柏酯 Coniferyl ferulate	-0.143	-0.25	0.525
藁本内酯 Ligustilide	-0.247	0.078	0.159
丁烯基苯酞 Butenyl phthalide	0.281	0.094	0.176

表 7 当归主成分得分及综合得分排名

Table 7 Ranking of main component scores and comprehensivescores of A. sinensis

编号 No.	X_1	X_2	X_3	$X_{综合得分}$ Comprehensine X	排序 Sorting
1	0.141	0.003	0.377	0.135	3
2	0.014	-0.012	0.483	0.081	4
3	0.175	-0.009	0.428	0.157	2
4	-0.164	0.981	0.379	0.286	1
5	-0.277	0.111	0.406	-0.045	15
6	-0.275	0.078	0.426	-0.051	16
7	-0.298	0.134	0.323	-0.061	17
8	-0.329	0.158	0.358	-0.065	18
9	-0.532	0.205	0.499	-0.133	22
10	-0.242	0.128	0.391	-0.023	12
11	-0.143	0.081	0.179	-0.020	11
12	-0.181	0.059	0.237	-0.038	13
13	-0.104	0.042	0.363	0.017	5
14	-0.134	0.067	0.336	0.005	7
15	-0.106	0.047	0.337	0.014	6
16	-0.175	0.077	0.435	0.003	8
17	-0.114	0.034	0.243	-0.010	9
18	-0.142	0.107	0.144	-0.017	10
19	-0.208	0.120	0.186	-0.041	14
20	-0.278	0.097	0.276	-0.070	19
21	-0.314	0.110	0.330	-0.077	21
22	-0.297	0.149	0.229	-0.072	20

3 讨论

挥发油是当归药材的重要有效成分之一,实验数据表明藁本内酯含量最高,除此之外还有丁烯基酞内酯、洋川芎内酯、亚丁基苯酞以及当归酮等[11-12],Song 等[11]研究发现当归中的挥发油能稳定心肌细胞膜,保护线粒体和溶酸体的正常功能,增强心肌细胞抗缺氧能力,从而减轻缺氧对心肌细胞的损伤程度。Chang 等[12]研究发现阿魏酸能抑制胆固醇的合成,降低血脂,还具有一定的抗氧化和自由基清除作用,抑制脂质在血管壁的沉积,从而保护血管内膜不受损伤,阿魏酸、藁本内酯、丁烯基酞酞能增强血浆纤维蛋白的溶解活性,促进血浆纤维蛋白的溶解过程,延长血栓形成时间,发挥明显的抗血栓作用。故本研究选择绿原酸、阿魏酸、洋川芎内酯

天然产物研究与开发

I、洋川芎内酯 H、洋川芎内酯 A、阿魏酸松柏酯、藁本内酯、丁烯基苯酞作为当归药材的指标成分进行研究。

当归为 2015 年版《中国药典》收载品种，药典以 HPLC 测定的阿魏酸含量作为当归药材的考察指标，专属性不强，指标成分单一。故本研究采用 UPLC 技术同时测定当归药材中 8 个指标成分含量，该方法简便、快捷，重复性好，可以更全面评价当归药材质量。在实验过程中通过全波长扫描（200 ~ 500 nm）确定指标成分在 270 nm 处均有最大吸收，在最大吸收波长测定，提高了检测的灵敏度。

主成分分析是一种多指标的综合评价方法，本研究以 22 份当归的 8 个指标成分检测结果为基础，采用主成分分析得到了 3 个主成分因子，主成分分析结果中，定西岷县当归药材的综合得分最高，且定西市、陇南市、天水市各产地当归药材综合得分排名靠前，兰州市当归综合得分最低。因此，定西市当归总体质量优于甘肃省其它产区。

为进一步了解不同产地当归药材中指标成分含量差异的来源，对当归样品多指标成分进行定量分析，并结合 1 个易于计算和可见的参数 *P* 值进行分析，得到绿原酸、洋川芎内酯 A、藁本内酯在各个样品中含量存在较大波动，对当归药材的质量有较大影响。

参考文献

1 Yang XJ, Deng Y, Wu GX, et al. Metabolomic analysis of enriching blood function of *Angelica sinensis* body and tail using UPLC-Q-TOF/MS[J]. Nat Prod Res Dev(天然产物研究与开发), 2018, 30: 176-184.

2 Xie ZJ, Gong CW, Mi YK, et al. Research progress on standardization in *Angelica sinensis*[J]. Acta Chin Med Pharm(中医药学报), 2018, 46(5): 125-129.

3 Li YD. Research on geoherbs *Angelica sinensis* of Gansu(甘肃道地药材当归研究)[M]. Lanzhou: Gansu Science and Technology Press, 2012: 124-129.

4 Fu J. Study on quality evaluation of *Astragalus membranaceus*[D]. Jilin: Jilin Agricultural University(吉林农业大学), 2013.

5 Li WT, Yang SH. Research status of quality evaluation in *Angelica sinensis*[J]. Chin J Pharm Anal(药物分析杂志), 2013, 33: 517-523.

6 Wang YL, Tang HX, Zhu SQ. A comparative classification of *Angelica sinensis* of different origins in Gansu Province[J]. China J Chin Mater Med(中国中药杂志) 2009, 34: 1390-1394.

7 Tan XX. A comprehensive analysis on the quality of *Angelica sinensis*[D]. Beijing: Capital Normal University(首都师范大学), 2009.

8 Wu YY, Shang MY, Cai SQ. Chemical composition fingerprint of *Angelica sinensis*[J]. Acta Pharm Sin(药学学报), 2008, 43: 728-732.

9 Wu HN, Tan SH, Wang YQ. Establishment of HPLC fingerprint and determination of 7 components of *Panax japonicus*[J]. Chin Tradit Pat Med(中成药), 2019, 41: 1074-1080.

10 Wang YY, Wang XF, Liu J. Principal components, factors and cluster analysis of the fingerprints of *Wushan Epimedium* from different habitats[J]. Chin J Exp Tradit Med Form(中国实验方剂学杂志), 2019, 25(7): 165-172.

11 Song QY, FU YP, Liu J, et al. Study on the chemical composition of *Angelica sinensis*[J]. Chin Tradit Herb Drugs(中草药), 2011, 42: 1900-1904.

12 Chang YN, Li YD, Wang XM, et al. Effect and mechanism of *Angelica sinensis* on radiation-induced myocardial injury[J]. World J Integr Tradit West Med(世界中西医结合杂志), 2014, 9: 487-491.

天然产物研究与开发