

# 基于 UPLC-Triple TOF-MS/MS 技术分析不同产地太子参的差异化化学成分

侯 娅<sup>1</sup>, 马 阳<sup>1</sup>, 邹立思<sup>1</sup>, 刘 晓<sup>1</sup>, 刘训红<sup>1</sup>,  
罗益远<sup>1</sup>, 刘娟秀<sup>1</sup>, 兰才武<sup>2</sup>, 袁济端<sup>3</sup>

(1. 南京中医药大学, 江苏 南京 210023; 2. 贵州昌昊中药发展有限公司, 贵州 凯里 556000;

3. 柘荣县药业发展局, 福建 柘荣 355300)

**摘要:** 基于超高效液相色谱-串联四极杆飞行时间高分辨质谱法(UPLC-Triple TOF-MS/MS)结合多元统计分析技术对不同产地太子参的化学成分差异性进行研究。通过二级串联质谱分析, 对峰匹配、峰对齐、滤噪处理等进行特征峰提取; 用主成分分析(PCA)和偏最小二乘法-判别分析(PLS-DA)进行数据处理; 根据一级质谱精确质荷比和二级质谱碎片信息, 结合软件数据库搜索及相关文献进行成分鉴定。结果显示: 3个不同产地太子参样品间的化学组成得到有效区分; 初步筛选并鉴定出21个不同产地太子参间差异显著的化学成分, 其中有麦芽三糖、蔗糖、甲酰原氨酸、次黄苷三磷酸、太子参环肽甲、太子参环肽乙、太子参环肽己、太子参环肽丁、太子参环肽A和鞘氨醇等10个共有的差异化化学成分。该结果可为揭示生态环境对太子参代谢物合成积累的影响规律提供基础资料。

**关键词:** 太子参; 超高效液相色谱-串联四极杆飞行时间高分辨质谱法(UPLC-Triple TOF-MS/MS); 化学成分

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2015)04-0359-08

doi: 10.7538/zpxb.youxian.2015.0019

## Difference of Chemical Compositions in *Pseudostellariae Radix* from Different Origins by UPLC-Triple TOF-MS/MS

HOU Ya<sup>1</sup>, MA Yang<sup>1</sup>, ZOU Li-si<sup>1</sup>, LIU Xiao<sup>1</sup>, LIU Xun-hong<sup>1</sup>, LUO Yi-yuan<sup>1</sup>,  
LIU Juan-xiu<sup>1</sup>, LAN Cai-wu<sup>2</sup>, YUAN Ji-duan<sup>3</sup>

(1. Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210023, China;

2. Guizhou Chang Hao Chinese Medicine Co., Ltd., Kaili 556000, China;

3. Zherong Pharmaceutical Development Bureau, Zherong 355300, China)

**Abstract:** The difference of chemical compositions in *Pseudostellariae Radix* from different origins was researched by UPLC-Triple TOF-MS/MS. Through the analysis of

收稿日期: 2014-08-11; 修回日期: 2014-11-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(81274016, 81473312); 国家科技支撑计划项目(2011BAI13B04); 江苏高校优势学科建设工程项目(ysxk-2014)资助

作者简介: 侯 娅(1989—), 女(汉族), 山西太原人, 硕士研究生, 从事中药品质评价研究。E-mail: YP0317@163.com

通信作者: 刘训红(1959—), 男(汉族), 江苏滨海人, 教授, 从事中药鉴定与品质评价研究。E-mail: liuxunh1959@sohu.com

网络出版时间: 2015-05-26; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.2979.TH.20150526.0917.007.html>

the multistage tandem mass spectrometry, the characteristic peaks were extracted with mass spectrometry data peak matching, peak alignment, noise filtering. Principal component analysis (PCA) and partial least-squares discriminant analysis (PLS-DA) were used for data processing. The components were identified according to MS accurate mass and MS/MS spectrometry fragmentation information, combined with the software of database search and literature. The results show that the chemical compositions in *Pseudostellariae Radix* from different origins are clearly distinguished. Kinds of 21 chemical compositions are indentified. Among of them, there are 10 kinds of common difference of chemical compositions, such as maltotriose, sucrose, thyronine, inosine triphosphate, pseudostellarin A, pseudostellarin B, pseudostellarin D, pseudostellarin F, heterophyllin A and sphinganine. This study provides experimental data to reveal the ecological environment on metabolite biosynthesis and influence of genetic variation on *Pseudostellariae Radix*.

**Key words:** *Pseudostellariae Radix*; UPLC-Triple TOF-MS/MS; chemical composition

太子参为大宗常用中药材,系石竹科植物孩儿参 *Pseudostellaria heterophylla* (Miq.) Pax ex Pax et Hoffm 的块根<sup>[1]</sup>,具有益气健脾、润肺生津之功效,以及保护心肌功能、提高免疫力、抗应激、治疗糖尿病、止咳等药理作用,临床上可用于脾虚体倦、食欲不振、病后虚弱、气阴不足、自汗口渴、肺燥干咳等症状的治疗<sup>[2]</sup>。由于太子参野生资源日渐减少,而原药材市场需求量逐年加大,因此,除在江苏传统产区栽培外,现已在福建、贵州等建立了大规模的种植基地。随着太子参栽培地域的扩大,由于生态环境的不同导致的太子参有效成分的积累差异较大,药材质量参差不齐,难以实现商品药材标准化以及保证其临床使用的有效性。

近年来,液相色谱-质谱联用技术广泛应用于中药复杂体系的定性和定量分析中,常用的质谱技术有四极杆质谱、离子阱质谱、飞行时间质谱,以及复合式串联质谱等<sup>[3]</sup>。与得到较少碎片离子的低分辨率四极杆质谱和离子阱质谱相比,高分辨率质谱能够测得化合物的精确分子质量,进而获得化合物的分子式,且根据多级质谱给出的化合物裂解碎片,并结合相关文献资料,能够快速鉴定其中大部分化合物的结构<sup>[4]</sup>。目前,对于太子参的品质研究主要集中在化学成分含量测定和指纹图谱<sup>[5-8]</sup>,而对不同产地太子参化学成分的整体变化或显著差异性化学成分研究较少。本研究借鉴植物代谢组学的研究思路和方法,以传统产区及主要栽培基地种植的太子参

为研究对象,采用超高效液相色谱-串联四极杆飞行时间高分辨质谱(UPLC-Triple TOF-MS/MS)技术分析3个不同产地太子参化学成分的差异性,通过多元统计分析找出变化显著的差异化学成分及其变化规律,希望为揭示生态环境对太子参代谢物合成积累的影响规律及探讨太子参药材的品质形成机制提供基础资料。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

Aquity UPLC™超高效液相色谱仪:美国 Waters 公司产品;Triple TOF™ 5600 System-MS/MS 电喷雾飞行时间高分辨质谱仪、Peak-view 1.2 数据处理工作站:美国 AB Sciex 公司产品;SIMCA-P11.5 数据处理软件:瑞士 Umetrics 公司产品;Anke TGL-16B 离心机:上海安亭科学仪器厂产品;BSA224S 电子天平:德国赛多利斯公司产品;R-210 旋转蒸发器:瑞士步琦公司产品;HH-S 型水浴锅:巩义市英峪予华仪器厂产品;KQ-500B 型超声波清洗器:昆山市超声仪器有限公司产品。

乙腈、甲酸(色谱纯):德国 Merck 公司产品;甲醇(批号 081110865,化学纯):南京化学试剂有限公司产品;实验用水:由 Millipore 纯水器制备的超纯水。

太子参样品:分别于2013年7月下旬采自江苏句容(JSJR)、福建柘荣(FJZR)和贵州施秉(GZSB),每个产地采集样品7份,经南京中医

药大学刘训红教授鉴定为石竹科太子参 *Pseudostellaria heterophylla* (Miq.) Pax ex Pax et Hoffm. 的块根,留样保存于南京中医药大学中药鉴定实验室。

## 1.2 供试品溶液的制备

取太子参药材样品,粉碎,过 80 目筛。精密称取 1.0 g 干燥恒重粉末于 150 mL 锥形瓶中,加 50 mL 甲醇,超声处理(功率 500 W,频率 40 kHz)45 min 后,冷却过滤。滤液用旋转蒸发器浓缩至干,残渣加甲醇溶解并转移至 100 mL 容量瓶中,加入甲醇稀释至刻度,摇匀,备用。

## 1.3 实验条件

**1.3.1 色谱条件** ODS C18 色谱柱(100 mm×2.1 mm×1.8 μm);流动相:含 0.1% 甲酸的水(A)和乙腈(B);梯度洗脱程序:0~6 min、85%~60%A,6~10 min、60%~50%A,11~20 min、50%~85%A;流速 0.3 mL/min;柱温 35 °C;进样量 10 μL;检测波长 203 nm。

**1.3.2 质谱条件** 电喷雾离子源(ESI)正离子模式,质量扫描范围  $m/z$  100~1 000,喷雾电压 4.5 kV,气帘气流速 35 L/min,雾化气流速 55 L/min,辅助气流速 55 L/min,离子源温度 400 °C,碰撞电压 30 V,射入电压 10 V。

## 1.4 谱图处理与统计分析

将原始质谱数据和色谱图导入 Peakview 1.2 数据处理工作站进行峰匹配、峰对齐、滤噪处理等,结果保存为文本格式。将文本文件(调整格式后)导入 SIMCA-P 11.5 数据处理软件进行分析。采用主成分分析法(PCA),通过初步观察各样品的聚集情况,直观地表达不同产地太子参的化学组成差异;随后以偏最小二乘判别分析法(PLS-DA)分别对各样品进行分类,其中  $R^2X$ 、 $R^2Y$  越接近 1,表示模型越稳定, $Q^2>0.5$  表示预测率高。根据 PLS-DA 模型得到的变量权重值(VIP>1)找出潜在的差异化学成分。采用  $t$  检验来验证多维统计中找到的差异化学成分是否在单位统计中具有显著性差异,其中  $P<0.05$  表示有显著性差异<sup>[9]</sup>。

## 1.5 差异化学成分的鉴定

通过一级质谱确定精确相对分子质量,二级质谱获得裂解信息,结合 HMDB(<http://www.hmdb.ca/>)和 METLIN(<http://metlin.scripps.edu/>)数据库搜索及已有的文献

推测化合物的结构式信息。差异成分的量以各产地间所对应的峰强度数值表示,对不同产地太子参样品间同一物质峰强度的平均值和标准差进行计算,得到差异化学成分在不同产地间的相对百分含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品处理方法的选择

在供试品溶液的制备中,分别考察了 100%、90%、80%、70%、50%、30% 甲醇-水溶液作为溶剂的情况,结果表明,以 100% 甲醇为溶剂的色谱峰峰形优于其他溶剂。同时考察了 15、30、45、60、75、90 min 超声提取时间,其中超声提取 45 min 的相对峰面积最大。

### 2.2 色谱条件的优化

分别考察了甲醇-水、乙腈-水、甲醇-0.1% 甲酸水、乙腈-0.1% 甲酸水等溶液作为流动相,结果表明,乙腈-水和乙腈-0.1% 甲酸水的峰形类似,但乙腈-0.1% 甲酸水的分离度较好,因此确定其为流动相。在正离子模式下,3 个不同产地太子参样品的 UPLC-Triple TOF-MS/MS 基峰强度离子流(BPI)色谱图示于图 1。

### 2.3 PCA 分析

主成分分析也称主分量分析,旨在利用降维的思路设法将原来变量重新组合成一组新的互相无关的几个综合变量,同时根据实际情况从中选取几个较少的综合变量,尽可能多的反映原来变量信息的统计方法<sup>[10]</sup>。本研究采用 PCA 多变量模式识别方法对 3 个不同产地太子参样品进行降维分析,其得分图( $t[1]$ : 40.6%; $t[2]$ : 32.9%)示于图 2。3 个不同产地样品分布在不同区域,分类结果较为理想,说明这 3 个产地太子参的化学成分存在明显差异。相对于福建柘荣太子参,江苏句容和贵州施秉的样本分布比较集中,说明这两个地区太子参的组内均一性较好,即化学物质组成接近;而福建柘荣太子参组远离其他两组,说明该组太子参与江苏句容和贵州施秉太子参的化学成分差异较大。

### 2.4 PLS-DA 分析

PLS-DA 分析是一种有监督的模式识别方法,在本研究中用于确定不同产地太子参之间的差异变量,即差异化学成分<sup>[11]</sup>。常用变量载

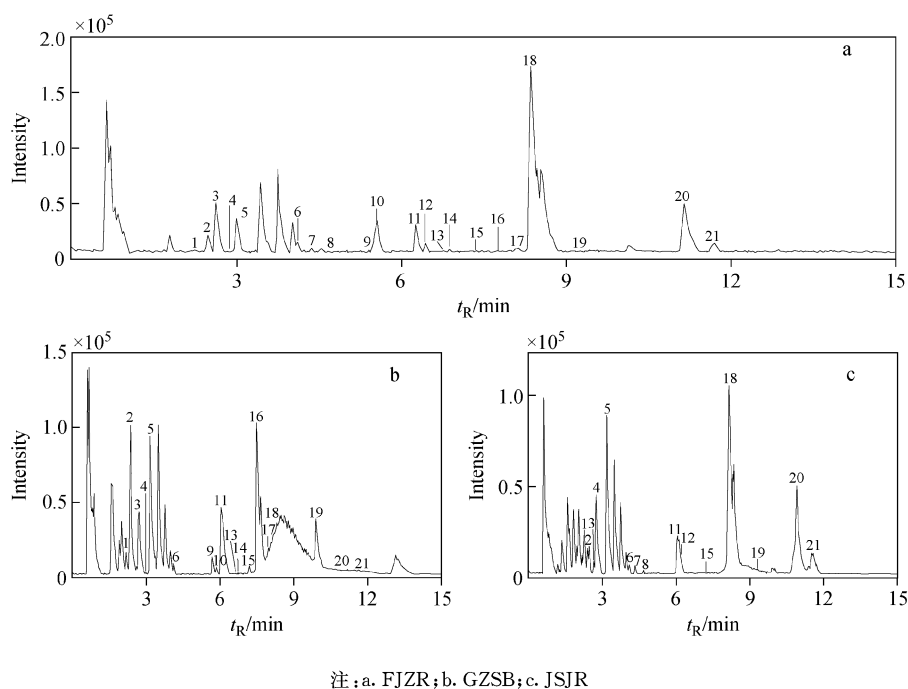


图1 不同产地太子参样品的 UPLC-Triple TOF-MS/MS 基峰强度离子流 (BPI) 色谱图

Fig. 1 UPLC-Triple TOF-MS/MS base peak intensity (BPI) chromatogram of *Pseudostellariae Radix* samples in different areas

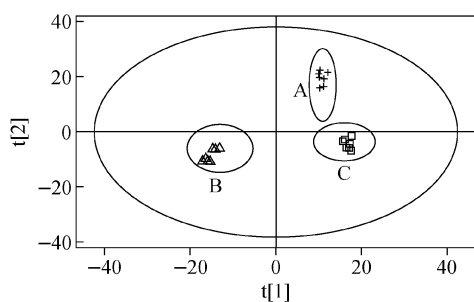


图2 不同产地的太子参 PCA 得分图

Fig. 2 PCA scores of *Pseudostellariae Radix* samples in different areas

荷评价参数(VIP)值是用来描述变量的贡献程度,当  $VIP > 1$ ,一般可认为这个变量是重要的<sup>[9]</sup>,即认为存在潜在的差异化学成分。

首先,对福建柘荣和贵州施秉太子参进行 PLS-DA 聚类分析,结果示于图 3a。模型验证结果( $R^2Y=0.986$ ,  $Q^2=0.828$ )显示其可靠有效。与无监督的主成分分析相比,两个产地的太子参样品得到了更大程度的分离,这有助于寻找差异化学成分。PLS-DA 的 VIP 得分图示于图 3b,  $VIP > 1$  的共有 111 个特征峰。

其次,对福建柘荣和江苏句容太子参进行

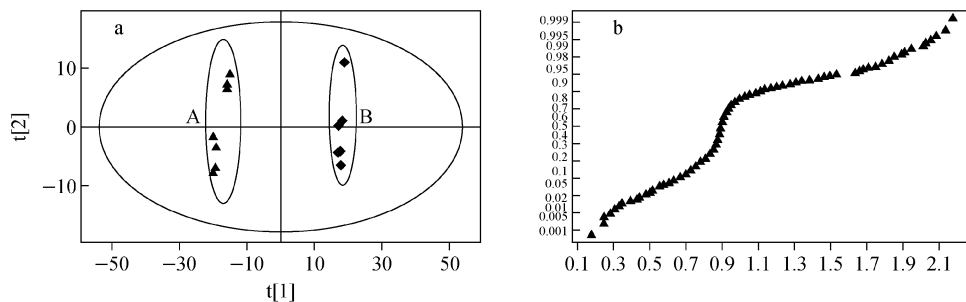


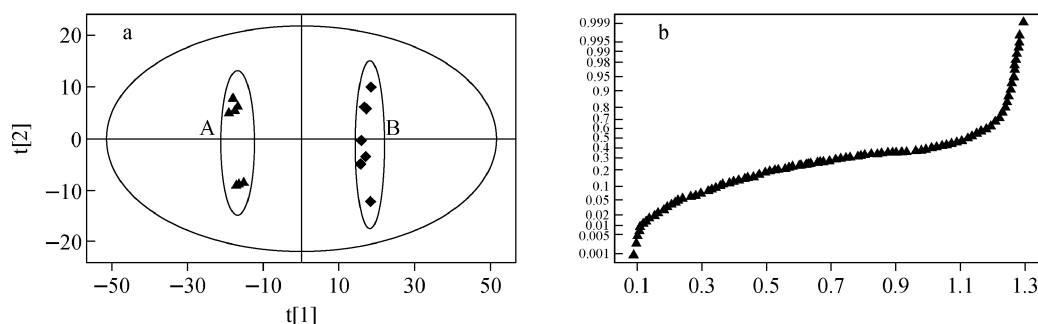
图3 福建柘荣与贵州施秉太子参样品的 PLS-DA(a)和 VIP(b)得分图

Fig. 3 PLS-DA scores plot (a) and variable importance plot (b) of samples from FJZR and GZSB

PLS-DA 分析,在散点图中两者可以明显区分,示于图 4a。模型验证结果( $R^2Y=0.819$ ,  $Q^2=0.691$ )显示其有效可靠。同样,对 VIP 得分图进行考察,  $VIP>1$  的共有 87 个特征峰,示于图 4b。

贵州施秉与江苏句容太子参样品在 PCA

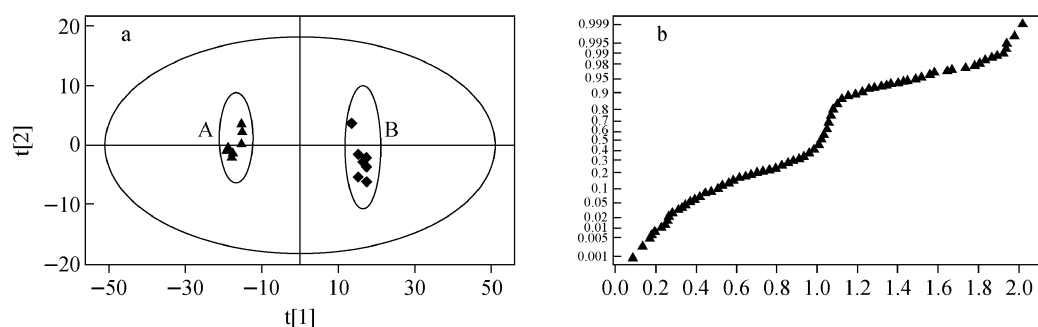
得分图中的距离较近,但由于地域之间的差异,两者在 PLS-DA 分析的散点图中区分较大,示于图 5a。模型验证结果( $R^2Y=0.847$ ,  $Q^2=0.596$ )证明其可靠程度较高。同样,对 VIP 得分图进行考察,  $VIP>1$  的共有 102 个特征峰,示于图 5b。



注: A. FJZR; B. JSJR

图 4 福建柘荣与江苏句容太子参样品的 PLS-DA(a)和 VIP(b)得分图

Fig. 4 PLS-DA scores plot (a) and variable importance plot (b) of samples from FJZR and JSJR



注: A. JSJR; B. GZSB

图 5 江苏句容与贵州施秉太子参样品的 PLS-DA(a)和 VIP(b)得分图

Fig. 5 PLS-DA scores plot (a) and variable importance plot (b) of samples from JSJR and GZSB

## 2.5 差异化学成分的鉴定

通过 HMDB 和 METLIN 数据库及文献报道搜索差异成分的精准质荷比,对  $VIP>1$  的差异显著化学成分进行结构鉴定,初步鉴定出 21 个化学成分,其质谱数据和相对含量变化等详细信息列于表 1。其中 3 个产地的太子参中共有 10 个差异化学成分,包括麦芽三糖、蔗糖、甲酰原氨酸、次黄苷三磷酸、太子参环肽甲、太子参环肽乙、太子参环肽己、太子参环肽丁、太子参环肽 A 和鞘氨醇。

在 10 个共有的差异化学成分中,麦芽三糖、蔗糖和甲酰原氨酸的相对含量以贵州施秉太子参较高;次黄苷三磷酸和太子参环肽甲的相对含量以江苏句容太子参较高;太子参环肽乙、太子参环肽己、太子参环肽丁、太子参环肽 A 和鞘氨醇的相对含量以福建柘荣太子参较高。采用  $t$  检验验证上述结果:麦芽三糖、太子参环肽乙和太子参环肽己 3 个化学成分的含量具有极显著性差异( $P<0.01$ );蔗糖、太子参环肽 A、甲酰原氨酸和鞘氨醇的含量具有显著性差异( $P<0.05$ )。

表 1 不同产地太子参中差异显著化学成分的稳定及相对含量变化  
Table 1 Identification of the different chemical constituents and the relative content of samples from *Pseudostellariae Radix* in different areas

| 峰号 | 保留时间/min | 化合物                                              | 分子式                                                                           | 测量值/u    | VIP   | 质谱数据( $m/z$ )                                                                            | 相对含量变化         |
|----|----------|--------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|----------|-------|------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 1  | 2.17     | 角黄素 Canthaxanthin <sup>[12]</sup>                | C <sub>40</sub> H <sub>52</sub> O <sub>2</sub>                                | 565.1549 | 1.02  | 121.0286, 201.0518, 295.0612, 325.0729, 391.0765, 409.0885, 427.0979, 481.1222, 511.1274 | GZSB>JSJR      |
| 2  | 2.49     | 麦芽三糖 Maltotriose <sup>[13]</sup>                 | C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>16</sub>                               | 505.2019 | 2.81  | 81.0357, 196.0622, 224.0559, 289.1018, 272.0712, 307.1162                                | GZSB>FJZR>JSJR |
| 3  | 2.60     | 蔗糖 Sucrose                                       | C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>                               | 343.1510 | 4.57  | 99.0551, 146.0438, 163.0705, 181.0852                                                    | GZSB>FJZR>JSJR |
| 4  | 2.98     | 芦丁 Rutin                                         | C <sub>27</sub> H <sub>30</sub> O <sub>16</sub>                               | 611.4842 | 2.31  | 114.0908, 209.1623, 322.2458, 435.3329, 548.4151, 566.4256                               | GZSB>JSJR      |
| 5  | 3.00     | CE(16:1(9Z)) <sup>[14]</sup>                     | C <sub>43</sub> H <sub>74</sub> O <sub>2</sub>                                | 624.4378 | 1.09  | 59.0627, 114.0903, 209.1658, 322.2465, 435.3321, 548.4162, 566.4268                      | GZSB>JSJR      |
| 6  | 4.21     | 次黄苷三磷酸                                           | C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> N <sub>4</sub> O <sub>14</sub> P <sub>3</sub> | 509.8878 | 5.15  | 114.0902, 226.1903, 228.1579, 341.2423, 500.8814                                         | JSJR>FJZR>GZSB |
|    |          | Inosine triphosphate <sup>[15]</sup>             |                                                                               |          |       |                                                                                          |                |
| 7  | 4.37     | $\alpha$ -天冬氨酸                                   | C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub>                 | 262.2383 | 3.11  | 88.0756, 102.0906, 156.1738, 200.2003, 244.2274                                          | FJZR>GZSB      |
|    |          | $\alpha$ -Aspartyl-L-lysine <sup>[16]</sup>      |                                                                               |          |       |                                                                                          |                |
| 8  | 4.54     | 太子参环肽甲                                           | C <sub>25</sub> H <sub>35</sub> N <sub>5</sub> O <sub>6</sub>                 | 502.2665 | 12.28 | 261.1219, 318.1444, 389.1802, 233.1269, 226.1175                                         | JSJR>FJZR>GZSB |
| 9  | 5.53     | 太子参环肽乙                                           | C <sub>33</sub> H <sub>46</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub>                 | 683.3504 | 10.66 | 302.1493, 399.2018, 513.2489, 570.2667                                                   | FJZR>JSJR>GZSB |
| 10 | 5.55     | 太子参环肽己                                           | C <sub>38</sub> H <sub>56</sub> N <sub>8</sub> O <sub>10</sub>                | 785.4180 | 8.16  | 308.1970, 395.2220, 452.2344, 672.3334                                                   | FJZR>GZSB>JSJR |
| 11 | 6.25     | 太子参环肽 B                                          | C <sub>40</sub> H <sub>58</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub>                 | 779.4373 | 10.71 | 569.3070, 405.2579                                                                       | GZSB>JSJR      |
|    |          | Heterophyllin B <sup>[6]</sup>                   |                                                                               |          |       |                                                                                          |                |
| 12 | 6.26     | Isovalerylarnitine <sup>[17]</sup>               | C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>4</sub>                               | 246.2430 | 7.01  | 70.0662, 88.0754, 102.0903, 106.0856, 202.2166                                           | FJZR>JSJR      |
| 13 | 6.79     | 太子参环肽丙                                           | C <sub>40</sub> H <sub>60</sub> N <sub>8</sub> O <sub>10</sub>                | 813.4501 | 3.91  | 358.2114, 471.2923, 629.3615                                                             | GZSB>JSJR      |
|    |          | Pseudostellarin C <sup>[6]</sup>                 |                                                                               |          |       |                                                                                          |                |
| 14 | 6.88     | 太子参环肽丁                                           | C <sub>36</sub> H <sub>55</sub> N <sub>7</sub> O <sub>8</sub>                 | 714.4174 | 6.01  | 211.1436, 324.2268, 573.3356, 601.3288                                                   | FJZR>GZSB>JSJR |
|    |          | Pseudostellarin D <sup>[6]</sup>                 |                                                                               |          |       |                                                                                          |                |
| 15 | 7.38     | 太子参环肽 A                                          | C <sub>37</sub> H <sub>57</sub> N <sub>7</sub> O <sub>8</sub>                 | 728.4334 | 9.61  | 197.1270, 310.2123, 419.2256, 457.2802, 514.3019, 627.3862                               | FJZR>GZSB>JSJR |
|    |          | Heterophyllin A <sup>[6]</sup>                   |                                                                               |          |       |                                                                                          |                |
| 16 | 7.73     | 太子参环肽庚                                           | C <sub>42</sub> H <sub>56</sub> N <sub>8</sub> O <sub>9</sub>                 | 817.4252 | 4.65  | 245.1383, 332.1599, 536.2437, 746.3877                                                   | JSJR>FJZR      |
|    |          | Pseudostellarin G <sup>[6]</sup>                 |                                                                               |          |       |                                                                                          |                |
| 17 | 8.11     | 太子参环肽戊                                           | C <sub>45</sub> H <sub>67</sub> N <sub>9</sub> O <sub>9</sub>                 | 878.5119 | 8.69  | 252.1326, 365.2187, 618.3564, 765.4236                                                   | JSJR>FJZR      |
|    |          | Pseudostellarin E <sup>[6]</sup>                 |                                                                               |          |       |                                                                                          |                |
| 18 | 8.36     | 甲酰原氨酸 Thyronine <sup>[18]</sup>                  | C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>4</sub>                               | 274.2745 | 4.17  | 70.0666, 88.0760, 102.0907, 106.0858, 256.2628                                           | GZSB>FJZR>JSJR |
| 19 | 9.24     | 太子参环肽 D                                          | C <sub>35</sub> H <sub>48</sub> N <sub>6</sub> O <sub>7</sub>                 | 665.3648 | 3.56  | 330.1843, 387.2142, 534.2711, 647.3545                                                   | GZSB>JSJR      |
|    |          | Heterophyllin D <sup>[6]</sup>                   |                                                                               |          |       |                                                                                          |                |
| 20 | 11.14    | 鞘氨醇 Sphinganine <sup>[19]</sup>                  | C <sub>18</sub> H <sub>39</sub> NO <sub>2</sub>                               | 302.3056 | 3.02  | 88.0756, 102.0904, 106.0854, 284.2936                                                    | FJZR>GZSB>JSJR |
| 21 | 11.64    | $\beta$ -谷甾醇 $\beta$ -Sitosterol <sup>[20]</sup> | C <sub>29</sub> H <sub>50</sub> O                                             | 415.2125 | 4.77  | 91.0528, 117.0671, 119.0845, 135.0796, 304.0959                                          | FJZR>JSJR      |

### 3 小结

建立了基于 UPLC-Triple TOF-MS/MS 结合多元统计分析技术的不同产地太子参化学成分差异的分析方法,并从样品制备、色谱图分析、数据处理等方面进行探讨。经 PCA 分析,3 个不同产地太子参组内均一性较好,但福建柘荣太子参组远离其他两组,说明该组太子参样品与江苏句容和贵州施秉太子参间的差异较大;为进一步确定差异化学成分,通过 PLS-DA 分析得到 3 个不同产地太子参间的 21 个差异化学成分。其中,福建柘荣太子参中的  $\alpha$ -天冬氨酸、太子参环肽乙、太子参环肽己、太子参环肽丁、太子参环肽 A、 $\beta$ -谷甾醇、Isovaleryl carnitine 和鞘氨醇的含量相对较高;贵州施秉太子参中的麦芽三糖、蔗糖、芦丁、角黄素、CE(16:1(9Z))、甲酰原氨酸、太子参环肽 B、太子参环肽丙和太子参环肽 D 的含量相对较高;江苏句容太子参中的太子参环肽庚、太子参环肽戊、太子参环肽甲和次黄苷三磷酸的含量相对较高。该实验可为复杂体系样品分析、差异化学成分的鉴定提供一种可靠、准确的方法参考,该结果可为揭示生态环境对太子参代谢物合成积累的影响规律以及研究太子参药材的品质形成机制提供基础资料。

### 参考文献:

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典 2010 年版(一部)[M]. 北京:中国医药科技出版社, 2010:62.
- [2] 傅兴圣,刘训红,许虎,等. 太子参研究现状与研发趋势[J]. 中国新药杂志, 2012, 21(7): 757-760.  
FU Xingsheng, LIU Xunhong, XU Hu, et al. Research status and trends of *Pseudostellariae radix*[J]. Chinese Journal of New Drugs, 2012, 21(7): 757-760(in Chinese).
- [3] 齐小城,章弘扬,梁琼麟,等. 液质联用技术及其在代谢组学研究中的应用[J]. 中成药, 2009, 31(1): 106-112.  
QI Xiaocheng, ZHANG Hongyang, LIANG Qionglin, et al. LC-MS technology and the application in metabolomics research[J]. Chinese Traditional Patent Medicine, 2009, 31(1): 106-112 (in Chinese).
- [4] 李坤平,高崇凯,李卫民. UPLC/ESI-TOF-MS/MS 分析蛇床子提取物中香豆素类化合物[J]. 中成药, 2009, 31(4): 584-587.  
LI Kunping, GAO Chongkai, LI Weimin. Analysis of coumarins in extract of *Cnidium monnieri* by UPLC/ESI-TOF-MS/MS[J]. Chinese Traditional Patent Medicine, 2009, 31(4): 584-587(in Chinese).
- [5] 杨昌贵,江维克,周涛,等. 不同种源太子参中多糖和氨基酸含量的比较研究[J]. 中国现代中药, 2014, 16(1): 32-37.  
YANG Changgui, JIANG Wei, ZHOU Tao, et al. Comparative analysis of polysaccharide and amino acid content in different provenances of *Pseudostellaria heterophylla* from Guizhou Province[J]. Modern Chinese Medicine, 2014, 16(1): 32-37(in Chinese).
- [6] 傅兴圣,邹立思,刘训红,等. UPLC-ESI-TOF MS/MS 分析太子参中环肽类成分[J]. 质谱学报, 2013, 34(3): 179-184.  
FU Xingsheng, ZOU Lisi, LIU Xunhong, et al. Analysis of cyclic peptides in *Pseudostellariae Radix* by UPLC-ESI-TOF MS/MS[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2013, 34(3): 179-184(in Chinese).
- [7] 胡煜雯,高静贤,巢建国,等. 不同生长期太子参药效成分 HPLC 分析[J]. 南京中医药大学学报, 2014, 30(3): 280-282.  
HU Yuwen, GAO Jingxian, CHAO Jianguo, et al. Analysis of medical components of *Radix pseudostellariae* in different growing periods by HPLC[J]. Journal of Nanjing University of TCM, 2014, 30(3): 280-282(in Chinese).
- [8] 袁婧,李金玲,赵致,等. 不同肥力搭配对太子参抗氧化酶活性及叶绿素含量影响初探[J]. 中国现代中药, 2013, 15(1): 33-37.  
YUAN Jing, LI Jinling, ZHAO Zhi, et al. Effects on the antioxidant enzyme activity and chlorophyll of *Pseudostellaria heterophylla* under different fertilities[J]. Modern Chinese Medicine, 2013, 15(1): 33-37(in Chinese).
- [9] 余欣慰,吴谦,吕望,等. 基于液相色谱-质谱联用技术的肺癌细胞代谢组学分析[J]. 色谱, 2013, 31(7): 691-696.  
YU Xinwei, WU Qian, LV Wang, et al. Metabonomics study of lung cancer cells based on liquid chromatography-mass spectrometry[J]. Chi-

- nese Journal of Chromatography, 2013, 31(7): 691-696(in Chinese).
- [10] 李爱平,李震宇,邢婕,等. 核磁共振代谢组学技术检测食醋化学成分[J]. 食品科学, 2013, 34(12): 247-253.
- LI Aiping, LI Zhenyu, XING Jie, et al. Chemical characterization of different vinegars by NMR-based metabolomics approach [J]. Food Science, 2013, 34(12): 247-253(in Chinese).
- [11] TRYGG J, HOLMES E, LUNDSTEDT T. Chemometrics in metabonomics[J]. J Proteome Res, 2007, 6(2): 469-479.
- [12] PAETAU I, CHEN H, GOH N M, et al. Interactions in the postprandial appearance of beta-carotene and canthaxanthin in plasma triacylglycerol-rich lipoproteins in humans[J]. Am J Clin Nutr, 1997, 66(5): 1 133-1 143.
- [13] 王珍. 寡糖及其衍生物分子离子 ESI-MS<sup>n</sup> 碎裂行为初步研究[D]. 西安:西北大学, 2011.
- [14] ROY R, BELANGER A. Formation of lipoidal steroids in follicular fluid[J]. J Steroid Biochem, 1989, 33(2): 257-262.
- [15] DUTTA T K, GOEL A, GHOTEKAR L H, et al. Dapsone in treatment of chronic idiopathic thrombocytopenic purpura in adults[J]. J Assoc Physicians India, 2001, 49: 421-425.
- [16] 陈明. 基于代谢组学慢性肾脏病 3 期脾肾两虚证的研究[D]. 哈尔滨:黑龙江省中医研究院, 2012.
- [17] BENE J, KOMLOSI K, GASZTONYI B, et al. Plasma carnitine ester profile in adult celiac disease patients maintained on long-term gluten free diet[J]. World J Gastroenterol, 2005, 42(11): 6 671-6 675.
- [18] MALIN J, KODDING R, FUHRMANN H, et al. T4, T3 and rT3 levels in serum and cerebrospinal fluid of patients with amyotrophic lateral sclerosis[J]. J Neurol, 1989, 236(1): 57-59.
- [19] BERG C, TROFAST C, BENGTSSON T. Platelets induce reactive oxygen species-dependent growth of human skin fibroblasts[J]. Eur J Cell Biol, 2003, 82(11): 565-571.
- [20] 胡杨. 川芎化学成分分离提取及结构鉴定研究[D]. 长春:长春师范大学, 2013.