

枸杞子的 UPLC 指纹图谱建立及多成分含量测定

罗 群^{1,2}, 金红宇¹, 李 巍², 王 莹¹, 林永强¹

1. 中国食品药品检定研究院 (北京 102629)

2. 沈阳药科大学功能食品与葡萄酒学院 (沈阳 117004)

【摘要】目的 建立枸杞子的超高效液相色谱 (UPLC) 指纹图谱, 结合化学计量法对不同产地枸杞子进行质量差异分析, 并对其中 3 个黄酮类成分进行含量测定。**方法** 采用 ACQUITY UPLC[®] HSS T3 色谱柱 (100 mm×2.1 mm, 1.8 μm), 以甲醇-乙腈 (1:4) 和 0.5% 甲酸溶液为流动相进行梯度洗脱, 流速为 0.3 mL/min, 柱温为 35 °C, 检测波长为 360 nm, 进样量为 1 μL, 据此建立指纹图谱。利用《中药色谱指纹图谱相似度评价系统》2012 版进行相似度评价, 结合层次聚类分析 (HCA) 和主成分分析 (PCA) 对不同批次样品进行化学模式识别分析, 并对已指认的 3 个成分进行含量测定。**结果** 32 批枸杞子共标定 8 个共有峰, 指纹图谱相似度为 0.903~0.999。PCA 和 HCA 结果显示, 样品总体呈产地聚类趋势, 但部分不同产地样品存在交叉。经指认, 32 批枸杞子样品中共有峰 6、峰 7、峰 8 分别为芦丁、炭菲醇-3-*O*-芸香糖苷及水仙苷。含量测定结果显示, 上述 3 种成分在 32 批样品中的含量范围分别为: 芦丁 74.35~306.95 μg/g, 炭菲醇-3-*O*-芸香糖苷 1.78~8.18 μg/g, 水仙苷 5.11~20.44 μg/g。**结论** 该方法操作简便、结果可靠, 所建立的指纹图谱结合多成分含量测定, 可为枸杞子质量评价及不同产地样品化学特征比较提供参考。

【关键词】 枸杞子; 指纹图谱; 含量测定; 芦丁; 炭菲醇-3-*O*-芸香糖苷; 水仙苷; 主成分分析; 层次聚类分析

【中图分类号】 R284.1**【文献标识码】** AEstablishment of a UPLC fingerprint and multi-component quantitation method for *Lycii Fructus*LUO Qun^{1,2}, JIN Hongyu¹, LI Wei², WANG Ying¹, LIN Yongqiang¹

1. National Institutes for Food and Drug Control, Beijing 102629, China

2. College of Functional Food and Wine, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 117004, China

Corresponding authors: WANG Ying, Email: wayi_1986@163.com; LI Wei, Email: wei_li1981@163.com

【Abstract】Objective To establish an ultra-performance liquid chromatography (UPLC) fingerprint of *Lycii Fructus* and to analyze the quality differences among samples from different producing areas using chemometrics, and to determine the contents of 3 flavonoid components. **Methods** The fingerprint was established on an ACQUITY UPLC[®] HSS T3 column (100 mm×2.1 mm, 1.8 μm) with gradient elution using methanol-acetonitrile (1:4) and 0.5% formic acid solution as the mobile phase at a flow rate of 0.3 mL/min, column temperature of 35 °C, detection wavelength of 360 nm, and injection volume of 1 μL. Similarity evaluation was performed using the

DOI: 10.12173/j.issn.2097-4922.202601066

基金项目: 国家重点研发计划青年科学家项目 (2025YFC3512100)

通信作者: 王莹, 博士, 副研究员, 硕士研究生导师, Email: wayi_1986@163.com

李巍, 博士, 副教授, 硕士研究生导师, Email: wei_li1981@163.com

<https://yxqy.whuznhmedj.com>

Similarity Evaluation System for Chromatographic Fingerprint of Traditional Chinese Medicine (2012 edition). Chemical pattern recognition was conducted by hierarchical cluster analysis (HCA) and principal component analysis (PCA) for samples from different batches, and the contents of three identified components were determined. **Results** A total of 8 common peaks were identified in the 32 batches of *Lycii Fructus*, among which peaks 6, 7, and 8 were identified as rutin, kaempferol-3-*O*-rutinoside, and narcissin, respectively. The similarities of the fingerprints ranged from 0.903 to 0.999. The results of PCA and HCA showed an overall clustering trend by producing area, though some samples from different regions overlapped. The contents of rutin, kaempferol-3-*O*-rutinoside, and narcissin in the 32 batches were 74.35-306.95, 1.78-8.18, and 5.11-20.44 $\mu\text{g/g}$, respectively. **Conclusion** The method is simple and reliable, and the established fingerprint combined with multi-component content determination can provide a reference for quality evaluation and chemical characteristic comparison of *Lycii Fructus* from different producing areas.

【Keywords】 *Lycii Fructus*; Fingerprint; Content determination; Rutin; Kaempferol-3-*O*-rutinoside; Narcissin; Principal component analysis; Hierarchical cluster analysis

枸杞子作为药食同源中药材,在我国已有2 000多年的历史,最早记载于《神农本草经》^[1],被列为上品。已有报道表明枸杞子富含枸杞多糖^[2]、黄酮^[3]、类胡萝卜素^[4]、生物碱^[5]等多种活性成分,并具有护眼^[6]、调节肠道菌群^[7]、抗肿瘤^[8]、抗衰老^[9]以及保护肝肾^[10]等多重药理作用。《中国药典》2025年版^[11]收录的枸杞子为宁夏枸杞(*Lycium barbarum* L.)的干燥成熟果实,这也是目前市场上的主流产品,因其高药用与商品价值,我国多地大量引种,使其种植面积持续扩大。但盲目引种枸杞子栽培、生产加工不规范等问题日益突出,导致市场枸杞子质量参差不齐,给消费者选择带来极大困扰^[12]。

中药药效依赖多成分协同作用,多成分定性与定量结合的分析方法能更全面系统地评价中药产品质量^[13]。中药指纹图谱技术是恰为评价质量优劣、鉴别真伪、明确基原及保障质量一致性与稳定性的有效方法^[14],目前已广泛应用于中药材及其制剂的质控研究。《中国药典》2025年版^[11]对枸杞子的质量控制仅以枸杞多糖、甜菜碱等为核心指标,尚未建立代表性成分指纹图谱及整体质量控制,难以全面反映其质量。超高效液相色谱(ultra-performance liquid chromatography, UPLC)具有高效快速、灵敏度高、分离度好等优势,相较于传统HPLC可显著缩短分析时间,有效应对中药成分复杂、分离难度大的瓶颈问题,目前已广泛应用于中药含量测定与指纹图谱研究^[15]。尽管已有研究者将UPLC指纹图谱用于枸

杞子的质量分析^[16],但现有报道多侧重于单一维度,将多成分定量与化学模式识别相结合的系统性研究仍较为匮乏,有待进一步深入。

基于此,本研究以不同产地的32批枸杞子为研究对象,建立UPLC指纹图谱,指认其共有峰,对其进行相似度评价,并结合相似度评价与主成分分析(principal component analysis, PCA)、层次聚类分析(hierarchical cluster analysis, HCA)对不同批次样品的化学组成特征进行差异分析,同时对其中主要黄酮类成分(芦丁、槲皮素-3-*O*-芸香糖苷、水仙苷)进行含量测定,以期解析不同产地枸杞子的化学特征差异,为枸杞子的质量评价提供参考。

1 仪器与材料

1.1 主要仪器

超高效液相色谱仪,包括Empower 3色谱工作站及2998型PDA紫外检测器(美国Waters公司);KQ-500B型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);十万分之一MS105DU型电子分析天平和百万分之一XPR206DR型电子分析天平(梅特勒-托利多仪器上海有限公司);MILLI-Q Advantage A 10型超纯水系统(默克化工技术有限公司)。

1.2 主要药品与试剂

32批枸杞子样品均采自2024年,产地来源信息见表1,样品经中国食品药品检定研究院王莹研究员鉴定,均为茄科植物宁夏枸杞(*Lycium barbarum* L.)的干燥果实;对照品芦丁(批号:100080,纯度92.8%)和水仙苷(批号:111997,

纯度 93.1%) 购自中国食品药品检定研究院; 对照品炭菲醇-3-*O*-芸香糖苷 (批号: K138386, 纯度 97.2%) 购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 甲醇和乙腈为色谱纯; 甲酸为质谱纯; 其余试剂均为分析纯; 水为超纯水。

表 1 32 批枸杞子样品来源信息
Table 1. Source information of 32 batches of
Lycii Fructus samples

编号	产地	编号	产地
NX-1	宁夏中卫	GS-7	甘肃武威
NX-2	宁夏中卫	GS-8	甘肃酒泉
NX-3	宁夏中卫	GS-9	甘肃靖远
NX-4	宁夏中卫	GS-10	甘肃靖远
NX-5	宁夏中卫	QH-1	青海格尔木
NX-6	宁夏中卫	QH-2	青海格尔木
NX-7	宁夏中卫	QH-3	青海都兰
NX-8	宁夏中卫	QH-4	青海格尔木
NX-9	宁夏中卫	QH-5	青海都兰
NX-10	宁夏银川	QH-6	青海西宁
GS-1	甘肃白银	QH-7	青海德令哈
GS-2	甘肃酒泉	QH-8	青海格尔木
GS-3	甘肃张掖	QH-9	青海格尔木
GS-4	甘肃定西	QH-10	青海格尔木
GS-5	甘肃武威	QH-11	青海格尔木
GS-6	甘肃白银	QH-12	青海格尔木

2 方法与结果

2.1 溶液的制备

2.1.1 对照品溶液

精密称取芦丁、炭菲醇-3-*O*-芸香糖苷、水仙苷对照品适量, 加入甲醇制成质量浓度分别为 1.0、0.2、0.2 mg/mL 的对照品溶液, 于 4 °C 条件下保存、备用。

2.1.2 供试品溶液

取枸杞子适量, 粉碎成细粉, 取粉末 1.0 g, 精密称定, 加 80% 甲醇 10 mL, 超声处理 (功率: 500 W, 频率: 40 kHz) 30 min, 放冷, 再称定质量, 用 80% 甲醇补足减失的质量, 摇匀, 离心 (7 027 ×g) 10 min, 经 0.22 μm 的微孔滤膜滤过, 取续滤液, 即得。

2.2 色谱条件

采用 UPLC 法, 色谱柱为 ACQUITY UPLC® HSS T3 (100 mm×2.1 mm, 1.8 μm); 流动相为甲醇-乙腈 (1 : 4) (A)-0.5% 甲酸溶液 (B), 梯度洗脱 (0~30 min, 95%→90% B; 30~35 min, 90% B; 35~45 min, 90%→85% B; 45~50 min,

85%→70% B; 50~55 min, 70%→0% B); 流速为 0.3 mL/min, 柱温为 35 °C, 检测波长为 360 nm, 进样量为 1 μL。

2.3 指纹图谱研究

2.3.1 精密度试验

取枸杞子粉末 (编号: QH-6), 按 “2.1.2” 项下方法制备供试品溶液, 并按 “2.2” 项下色谱条件连续测定 6 次, 以分离度良好、色谱峰形良好且稳定的芦丁 (峰 6) 为参照峰^[17], 记录各共有峰的相对峰面积和相对保留时间。结果显示, 各共有峰相对保留时间的 *RSD* 均小于 0.84% (*n*=6), 相对峰面积的 *RSD* 均小于 1.09% (*n*=6), 表明仪器精密度良好。

2.3.2 重复性试验

取枸杞子粉末 (编号: QH-6), 按 “2.1.2” 项下方法平行制备 6 份供试品溶液, 并按 “2.2” 项下色谱条件测定, 以芦丁为参照峰, 记录各共有峰的相对峰面积和相对保留时间。结果显示, 各共有峰相对保留时间的 *RSD* 均小于 0.31% (*n*=6), 相对峰面积的 *RSD* 均小于 2.85% (*n*=6), 表明该方法重复性良好。

2.3.3 稳定性试验

取枸杞子粉末 (编号: QH-6), 按 “2.1.2” 项下方法制备供试品溶液, 分别在室温条件下放置 0、2、4、8、12、24 h 后按 “2.2” 项下色谱条件测定, 以芦丁为参照峰, 记录各共有峰的相对峰面积和相对保留时间。结果显示, 各共有峰相对保留时间的 *RSD* 均小于 0.34% (*n*=6), 相对峰面积的 *RSD* 均小于 1.95% (*n*=6), 表明供试品溶液在 24 h 内稳定性良好。

2.4 指纹图谱的建立与分析

取 32 批枸杞子粉末, 分别按 “2.1.2” 项下方法制备供试品溶液, 并按 “2.2” 项下色谱条件采集色谱数据。将所得数据导入《中药色谱指纹图谱相似度评价系统》2012 版, 以 GS-1 样品 (S1) 为参照图谱, 采用平均数法生成对照图谱 (R), 设定时间窗宽度为 0.1, 经多点校正后进行 Mark 峰匹配, 建立 32 批枸杞子的叠加指纹图谱。共有峰筛选遵循以下原则: 信噪比 > 10, 相对峰面积 ≥ 0.5%, 分离度 > 1.5, 且在全部 32 批样品中均稳定存在。按此原则共标定 8 个共有峰。其中, 峰 6、峰 7、峰 8 经指认分别为芦丁、炭菲醇-3-*O*-芸香糖苷和水仙苷。具体见图 1。

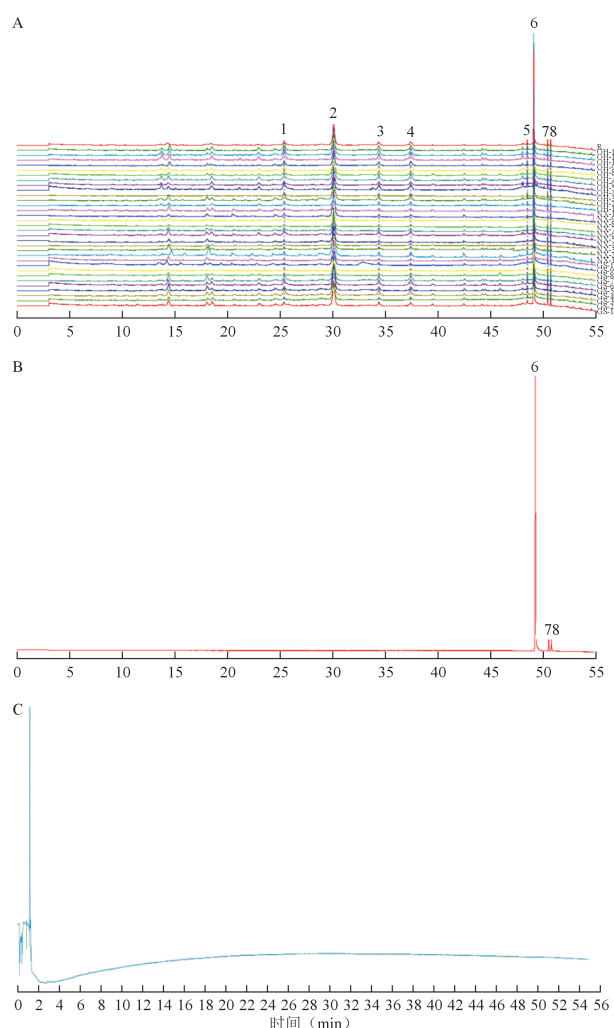


图1 UPLC色谱图

Figure 1. UPLC chromatogram

注：A. 对照图谱和32批枸杞子指纹图谱叠加图；B. 混合对照品；C. 空白溶剂；6. 芦丁；7. 芸菲醇-3-O-芸香糖苷；8. 水仙苷。

以R对照图谱为参照，采用《中药色谱指纹图谱相似度评价系统》2012版计算各批次样品与对照指纹图谱的相似度，结果见表2。数据显示，所测样品与对照指纹图谱的相似度均大于0.903，表明不同产地枸杞子中差异较小，具有较好的一致性。

2.5 HCA

以32批枸杞子8个共有峰的峰面积为原始变量，对峰面积数据进行标准化处理，利用IBM SPSS 27.0软件开展HCA；聚类方式选用组间联结法，距离测度采用平均欧氏距离，聚类结果见图2。样品聚类呈现“产地内聚集+跨产地交叉”的特点：一方面，部分样品（如甘肃的GS-1、GS-3等，以及宁夏的NX-3、NX-10等）表现出产地内的聚集趋势，说明产地对枸杞子的化学成分（或质量特征）具有显著影响；另一方面，不同产地的样品存在明显交叉聚类（如多产地样品在同一大分支中聚集），这可能与栽培方式、加工工艺等非产地因素的叠加作用有关。

2.6 PCA

以32批枸杞子样品的8个共有成分峰面积为变量，采用SIMCA14.1软件构建PCA模型，经分

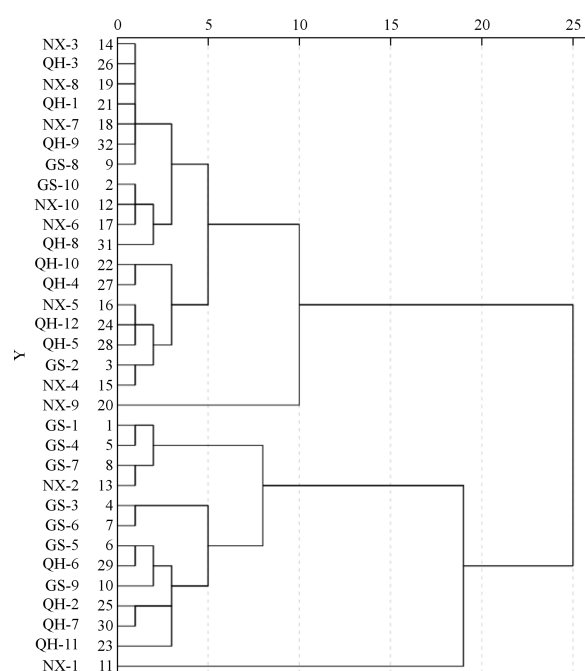


图2 32批枸杞子样品HCA图

Figure 2. HCA plot of 32 batches of *Lycii Fructus* samples

表2 32批枸杞子指纹图谱相似度评价结果

Table 2. Similarity evaluation results of fingerprints of 32 batches of *Lycii Fructus*

编号	相似度	编号	相似度	编号	相似度	编号	相似度
GS-1	0.997	GS-9	0.987	NX-7	0.991	QH-5	0.990
GS-2	0.998	GS-10	0.981	NX-8	0.999	QH-6	0.999
GS-3	0.996	NX-1	0.977	NX-9	0.903	QH-7	0.993
GS-4	0.993	NX-2	0.995	NX-10	0.984	QH-8	0.991
GS-5	0.999	NX-3	0.999	QH-1	0.997	QH-9	0.991
GS-6	0.994	NX-4	0.984	QH-2	0.997	QH-10	0.970
GS-7	0.975	NX-5	0.991	QH-3	0.998	QH-11	0.992
GS-8	0.990	NX-6	0.989	QH-4	0.952	QH-12	0.989

析生成的得分矩阵图见图3。结果显示，甘肃、青海、宁夏枸杞子样品总体呈产地聚类，但部分不同产地样品存在跨分支交叉聚类现象，另一方面，不同产地的样品存在明显交叉聚类，这可能与栽培方式、加工工艺等非产地因素的叠加作用有关。

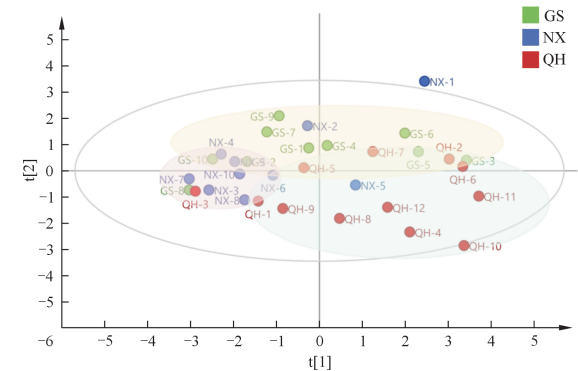


图3 32批枸杞子样品PCA得分图
Figure 3. Plot of PCA scores of 32 batches of *Lycii Fructus* samples

运用 IBM SPSS Statistics 27.0 数据分析软件对 32 批枸杞子 8 个共有峰峰面积进行标准化处理，主成分得分 F1、F2 通过以下公式计算： $F = Z_x \times t$ 。

其中 Z_x 为标准化后的数据矩阵， t 为载荷矩阵 [18]。结果显示，KMO (Kaiser–Meyer–Olkin measure of sampling adequacy) 检验 (KMO=0.784, > 0.6) 与巴特利特球形度检验 ($P < 0.001$) 结果表明，原始变量间存在较强的相关性，数据适宜进行 PCA。以特征值 > 1 为筛选条件提取主成分，共提取了 2 个主成分 (F1 和 F2)，方差贡献率分别为 58.994% 和 21.659%，方差累计贡献率为 80.653%，可代表原始数据绝大部分信息。同时绘制碎石图 (图4)，所提取的主成分中，前 2 个主成分的斜率较大，之后趋于平缓，说明所选主成分能较好反映原始数据信息，可作为质量评价指标。

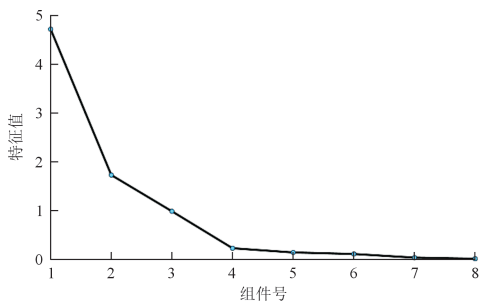


图4 主成分碎石图
Figure 4. Principal component fragmentation plot

成分载荷矩阵反映了各主成分与 8 个共有峰即原始变量之间的相关系数，载荷绝对值越大，对主成分的贡献越大 [19]，结果如表3所示，主成分 1 主要反映了色谱峰 1、3、4、5、6、8 的信息；主成分 2 主要反映了色谱峰 2、7 的信息。

表3 主成分载荷矩阵
Table 3. Principal component load matrix

共有峰 编号	主成分1	主成分2	共有峰 编号	主成分1	主成分2
3	0.940	-0.283	8	0.766	0.550
5	0.924	-0.341	6	0.744	0.584
4	0.916	-0.332	2	0.581	0.706
1	0.812	-0.489	7	0.071	0.211

以各主成分对应的贡献率作为权重系数，建立主成分综合得分模型： $F = 0.589\ 94F_1 + 0.216\ 59F_2$ 。基于该模型计算各样品综合得分并排序，该得分仅反映样品黄酮类组分的整体化学特征差异，综合得分结果见表4，不同产地样品得分呈散在分布，得分排名前3位的样品依次为 NX-1、GS-3 和 QH-6。

2.7 含量测定

2.7.1 系统适用性试验

取混合对照品溶液，按“2.2”项下色谱条件连续进样6次，考察色谱系统的适用性。结果显示，芦丁、槲皮醇-3-O-芸香糖苷、水仙苷的理论塔板数均不低于8 000，各相邻色谱峰的分离度均大于1.5，拖尾因子在0.95~1.05之间，表明色谱系统满足分析要求。

2.7.2 专属性试验

取混合对照品溶液与供试品溶液，按“2.2”项下色谱条件进样测定，通过比对保留时间及 PDA 检测器提取的紫外吸收光谱 (200~400 nm) 进行成分确认。结果显示，供试品色谱图中与对照品对应位置的色谱峰保留时间一致，紫外光谱匹配良好，表明方法专属性良好。

2.7.3 线性关系考察

分别精密吸取“2.1.1”项下的芦丁、槲皮醇-3-O-芸香糖苷、水仙苷储备液适量，加80%甲醇稀释成系列浓度的混合对照品溶液，按“2.2”项下色谱条件进样测定，以对照品溶液的浓度 (X , $\mu\text{g/mL}$) 为横坐标，峰面积为纵坐标 (Y) 进行线性回归分析，结果见表5。

表4 主成分得分、综合特征得分及排序

Table 4. Principal component scores, composite feature scores and ranking

编号	F1	F2	F	排名	编号	F1	F2	F	排名
NX-1	1.12	2.61	1.23	1	QH-5	-0.17	0.09	-0.08	17
GS-3	1.57	0.32	1.00	2	GS-7	-0.56	1.14	-0.08	18
QH-6	1.53	0.14	0.93	3	QH-8	0.21	-1.37	-0.17	19
QH-2	1.39	0.34	0.89	4	NX-6	-0.50	-0.14	-0.32	20
QH-11	1.71	-0.74	0.85	5	GS-2	-0.78	0.28	-0.40	21
GS-6	0.91	1.10	0.77	6	QH-9	-0.39	-1.08	-0.46	22
GS-5	1.06	0.56	0.75	7	NX-9	-0.91	0.26	-0.48	23
QH-7	0.57	0.56	0.46	8	NX-4	-1.06	0.49	-0.52	24
QH-10	1.54	-2.15	0.44	9	NX-10	-0.86	-0.09	-0.52	25
GS-4	0.08	0.74	0.21	10	QH-1	-0.66	-0.87	-0.57	26
QH-12	0.73	-1.05	0.20	11	GS-10	-1.14	0.32	-0.60	27
NX-2	-0.13	1.29	0.20	12	NX-8	-0.80	-0.85	-0.66	28
QH-4	0.97	-1.77	0.19	13	NX-3	-1.19	-0.57	-0.82	29
NX-5	0.39	-0.42	0.14	14	NX-7	-1.40	-0.22	-0.87	30
GS-9	-0.43	1.57	0.09	15	QH-3	-1.33	-0.59	-0.92	31
GS-1	-0.12	0.66	0.07	16	GS-8	-1.39	-0.56	-0.94	32

表5 待测成分的回归方程、线性范围

Table 5. Regression equation, linear range of the components to be measured

待测成分	回归方程	<i>r</i>	线性范围 (μg/mL)	检测限 (μg/mL)	定量限 (μg/mL)
芦丁	$Y=5\ 025.5X-4\ 465.5$	0.999 8	6.00~36.00	0.15	0.50
槲皮醇-3- <i>O</i> -芸香糖苷	$Y=6\ 880.7X-166.68$	0.999 5	0.20~1.20	0.05	0.15
水仙苷	$Y=5\ 190.7X-45.605$	0.998 7	0.40~2.40	0.08	0.25

2.7.4 检测限与定量限

取各对照品溶液逐级稀释,按“2.2”项下色谱条件进样测定,分别以信噪比3:1和10:1计算检测限和定量限,结果见表5。

2.7.5 精密度试验

取枸杞子粉末(编号:QH-6),按“2.1.2”项下方法重新制备1份供试品溶液,并按“2.2”项下色谱条件连续进样6次。结果显示,芦丁、槲皮醇-3-*O*-芸香糖苷、水仙苷峰面积的RSD分别为0.30%、0.95%、1.23% ($n=6$),表明仪器精密度良好。

2.7.6 重复性试验

取同一批枸杞子粉末(编号:QH-6),按照“2.1.2”项下方法平行制备6份供试品溶液,并按“2.2”项下色谱条件测定,记录峰面积并代入回归方程计算各成分含量。结果显示,芦丁、槲皮醇-3-*O*-芸香糖苷、水仙苷平均含量分别为260.24、5.59、18.28 μg/g, RSD分别为0.66%、2.59%、1.11% ($n=6$),表明该方法重复性良好。

2.7.7 稳定性试验

取枸杞子粉末(编号:QH-6),按“2.1.2”项下方法制备1份供试品溶液,分别于室温放置0、2、4、8、12、24 h后按“2.2”项下色谱条件测定。结果显示,芦丁、槲皮醇-3-*O*-芸香糖苷、水仙苷峰面积的RSD分别为0.63%、0.63%、1.88% ($n=6$),表明供试品在24 h内稳定性良好。

2.7.8 加样回收率试验

精密称取已知含量枸杞子粉末9份(编号:QH-6),平行3组,每组3份,每份0.5 g,分别按样品中各指标成分含有量的50%、100%、150%精密加入对照品溶液,再按“2.1.2”项下方法制备供试品溶液,并按“2.2”项下色谱条件进样测定。结果显示,芦丁、槲皮醇-3-*O*-芸香糖苷、水仙苷的平均加样回收率分别为103.9%、103.3%、100.4%, RSD分别为0.90%、1.40%、1.30% ($n=9$),表明该方法准确、可靠。

2.7.9 样品含量测定

取32批枸杞子粉末,分别按“2.1.2”项下方法制备供试品溶液,并按“2.2”项下色谱条件测

定，计算样品中 3 个成分的含量。表 6 结果表明，32 批枸杞子中芦丁含量为 74.35~306.95 $\mu\text{g/g}$ ，炭菲醇-3-*O*-芸香糖苷含量为 1.78~8.18 $\mu\text{g/g}$ ，水仙苷含量为 5.11~20.44 $\mu\text{g/g}$ 。

表 6 枸杞子样品中 3 个成分的含量测定结果 ($\mu\text{g/g}$, $n=3$)
Table 6. Determination of the contents of the 3 components in the samples of *Lycii Fructus* ($\mu\text{g/g}$, $n=3$)

编号	芦丁	炭菲醇-3- <i>O</i> -芸香糖苷	水仙苷	编号	芦丁	炭菲醇-3- <i>O</i> -芸香糖苷	水仙苷
GS-1	175.38	4.82	13.02	NX-7	107.20	2.61	7.24
GS-2	140.39	3.08	9.95	NX-8	98.33	2.51	6.93
GS-3	306.95	2.26	14.14	NX-9	97.97	3.61	6.74
GS-4	191.87	5.22	13.09	NX-10	104.70	1.89	9.19
GS-5	252.49	3.89	15.31	QH-1	93.29	3.35	8.42
GS-6	286.16	7.20	14.14	QH-2	231.34	5.03	16.00
GS-7	222.89	4.07	12.53	QH-3	97.80	2.14	5.84
GS-8	74.35	5.88	5.11	QH-4	155.22	4.15	10.72
GS-9	245.21	8.18	10.83	QH-5	164.04	5.43	11.65
GS-10	110.56	6.02	7.39	QH-6	256.26	4.78	14.17
NX-1	267.00	4.67	20.44	QH-7	227.94	1.88	11.43
NX-2	205.28	7.54	14.62	QH-8	117.61	5.73	7.68
NX-3	91.42	2.61	6.80	QH-9	93.48	4.78	7.82
NX-4	147.89	2.68	11.02	QH-10	163.42	3.60	11.31
NX-5	157.97	7.31	12.31	QH-11	206.73	1.78	15.64
NX-6	118.32	8.15	8.27	QH-12	159.63	7.50	10.43

3 讨论

3.1 试验条件优化

本试验通过对样品处理方法进行系统优化，最终确定采用 10 mL 80% 甲醇超声（功率：500 W，频率：40 kHz）提取 30 min 作为供试品溶液的制备方法。在检测波长筛选过程中，为尽可能得到可供分析的色谱峰，应用紫外光谱对样品进行 190~ 400 nm 的全波长扫描，发现 360 nm 处色谱峰响应较好、分离度理想，故确定为最佳检测波长。在色谱条件优化中，分别对柱温（25、30、35 $^{\circ}\text{C}$ ）、有机流动相（甲醇、乙腈、80% 乙腈-20% 甲醇）和进样量（1、2、3、5 μL ）进行考察，最终确定以 35 $^{\circ}\text{C}$ 柱温、80% 乙腈-20% 甲醇为有机流动相及 1 μL 进样量作为分析条件，该条件下色谱峰峰形良好、响应值较高，满足指纹图谱分析要求。

3.2 指纹图谱与含量差异分析

指纹图谱凭借信息量大、特征性强、整体性强的特点，可全面表征多成分协同作用的化学特征，弥补传统单一成分检测的局限，为全面控制质量和深入药效研究提供了重要依据^[20]。已有枸杞子多成分指纹图谱研究基于 HPLC 等技术，

涵盖枸杞多糖^[21]、类胡萝卜素^[22]等类别成分，结合化学计量学实现产地鉴别与质量筛查。本研究立足现有基础，构建 32 批枸杞子的 UPLC 指纹图谱，确定 8 个共有峰，以共有模式为对照，相似度均大于 0.903，表明不同产地枸杞子差异较小，具有较好的一致性，符合指纹图谱要求，所含化学成分基本相同。含量分析结果表明：各成分的含量有较大差异，说明各产地枸杞子药材因生态环境、加工方式、地域性等条件，均可能影响药材的品质，这为枸杞子的质量控制提供了参考。

3.3 化学模式识别研究

化学计量学是以计算机和近代计算技术为基础的一门新兴交叉学科，《中国药典》2025 年版四部通则 9096^[23]已收录化学计量学指导原则，为相关领域的规范化应用提供了重要依据。化学模式识别作为化学计量学的重要组成部分，是中药鉴别、质量控制、质量标志物筛选的重要统计方法。PCA 是中药化学模式识别中常用的核心方法^[24]。如张煜炯等^[25]运用 PCA 和 HCA 对三叶青药材的质量进行评价。本研究联合 HCA 与 PCA 开展化学模式识别分析，解析不同产地枸杞子黄酮类组分的聚类规律，结果显示：多数样品呈现

产地内聚集特征,证明地理来源是影响枸杞子黄酮类化学特征的重要因素;而跨产地交叉聚类现象说明产地并非唯一影响因素,栽培模式、采收加工、贮藏条件等人为因素同样会造成组分特征差异。上述结果证实,枸杞子黄酮类化学成分是生态环境与田间管理、加工工艺等因素共同作用的结果。

3.4 小结

本试验建立了不同产地枸杞子药材的UPLC指纹图谱,结合HCA、PCA开展化学模式识别,并建立芦丁、芸菲醇-3-O-芸香糖苷、水仙苷3种黄酮类成分的定量方法。指纹图谱中共标定出8个共有峰并完成3个目标成分指认。32批样品指纹图谱相似度为0.903~0.999,表明黄酮类成分组成一致性较好。HCA与PCA结果相互印证,样品整体呈现产地聚集、部分样品跨产地交叉的聚类特征。含量测定结果显示,32批样品中芦丁、芸菲醇-3-O-芸香糖苷、水仙苷含量范围分别为74.35~306.95、1.78~8.18、5.11~20.44 $\mu\text{g/g}$ 。综上,本方法操作简便、结果稳定可靠,建立了枸杞子黄酮类成分指纹图谱及多成分测定方法,可为枸杞子质量评价及不同产地样品化学特征比较提供参考依据。

参考文献

- 1 陈德兴,张玉萍,徐丽莉,等.神农本草经[M].福州:福建科学出版社,2012:123.
- 2 Zhou WT, Kan XH, Chen GJ, et al. The polysaccharides from the fruits of *Lycium barbarum* L. modify the gut community profile and alleviate dextran sulfate sodium-induced colitis in mice[J]. Int J Biol Macromol, 2022, 222: 2244–2257. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2022.10.015.
- 3 Yang TT, Hu YH, Yan YM, et al. Characterization and evaluation of antioxidant and anti-inflammatory activities of flavonoids from the fruits of *Lycium barbarum*[J]. Foods, 2022, 11(3): 306. DOI: 10.3390/foods11030306.
- 4 Yu ZL, Xia MQ, Li XP, et al. Characterization of carotenoids in *Lycium barbarum* fruit by using UPC2-PDA-Q-TOF-MSE couple with deep eutectic solvents extraction and evaluation of their 5 α -reductase inhibitory activity[J]. Front Chem, 2022, 10: 1052000. DOI: 10.3389/fchem.2022.1052000.
- 5 胡梦雅,张文静,刘云,等.北方枸杞中生物碱类成分研究[J].中国中药杂志, 2023, 48(6): 1546–1552. [Hu MY, Zhang WJ, Liu Y, et al. Alkaloids from fruit of *Lycium chinense* var. *potaninii*[J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2023, 48(6): 1546–1552.] DOI: 10.19540/j.cnki.cjcm.20221114.201.
- 6 Kong QH, Han X, Cheng HY, et al. *Lycium barbarum* glycopeptide (*Lycium barbarum* extract) slows *N*-methyl-*N*-nitrosourea-induced degradation of photoreceptors[J]. NRR, 2024, 19(10): 2290–2298. DOI: 10.4103/1673-5374.390958.
- 7 Zhuang JS, Chen QL, Xu LY, et al. *Lycium barbarum* polysaccharide mitigated methamphetamine addiction and altered methamphetamine-induced gut microbiota dysbiosis[J]. Electrophoresis, 2024, 45: 958–969. DOI: 10.1002/elps.202300190.
- 8 Miranda MR, Vestuto V, Amodio G, et al. Antitumor mechanisms of *Lycium barbarum* fruit: an overview of *in vitro* and *in vivo* potential[J]. Life, 2024, 14(3): 420. DOI: 10.3390/life14030420.
- 9 王聪颖,黄小强,徐玥玥,等.枸杞子多糖的提取纯化、体外抗氧化及其抗衰老作用[J].食品工业科技, 2024, 45(19): 1–8. [Wang CY, Huang XQ, Xu YY, et al. Extraction and purification of *Lycium barbarum* polysaccharides and its *in vitro* antioxidation and *in vivo* anti-aging effects[J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(19): 1–8.] DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2023110276.
- 10 万凤奇.枸杞多糖调节肝脏葡萄糖产生和抗糖尿病肾炎的作用研究[D].北京:中国科学院大学, 2023. DOI: 10.27560/d.cnki.gkjwc.2022.000024.
- 11 中国药典2025年版.一部[S]. 2025: 260–261.
- 12 孙文婷,张小波,郭盛,等.基于道地属性的枸杞子综合品质评价体系构建探索[J].中草药, 2025, 56(5): 1489–1499. [Sun WT, Zhang XB, Guo S, et al. Construction and exploration of comprehensive quality evaluation system of *Lycii Fructus* based on Dao-di attributes[J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2025, 56(5): 1489–1499.] DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2025.05.001.
- 13 孟俊华,范英,彭思源,等.Uplc-q-tof-ms结合指纹图谱与化学模式识别的百合质量评价研究[J].林产化学与工业, 2025, 45(4): 129–138. [Meng JH, Fan Y, Peng SY, et al. Quality evaluation of *Lilii Bulbus* based on UPLC-Q-TOF-MS combined with HPLC fingerprint analysis and chemical pattern recognition[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2025, 45(4): 129–138.] DOI: 10.20195/j.issn.0253-2417.2024063.
- 14 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. [Liu DF, Zhao LN, Li YF, et al. Research progress and application in fingerprint technology on Chinese materia medica[J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2016, 47(22): 4085–4094.] DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2016.22.026.
- 15 林珊,孙欣光,周丽娟,等.舒血宁注射液中15种黄酮醇苷测定及其UPLC指纹图谱建立[J].中成药, 2023, 45(4): 1068–1073. [Lin S, Sun XG, Zhou LJ, et al. Determination of fifteen flavonol glycosides in Shuxuening injection and establishment of its UPLC fingerprints[J]. Chinese Traditional Patent Medicine, 2023, 45(4): 1068–1073.] DOI: 10.3969/j.issn.1001-1528.2023.04.005.
- 16 乔亚玲,宋霞,刘亚蓉,等.基于UPLC指纹图谱与抗氧化谱效关系的枸杞子质量标志物研究[J].中国现代中药, 2024, 26(3): 471–478. [Qiao YL, Song X, Liu YR, et al. Quality markers of *Lycii Fructus* based on UPLC fingerprint and antioxidant spectrum-effect relationship[J]. Modern Chinese Medicine, 2024, 26(3): 471–478.]

- DOI: [10.13313/j.issn.1673-4890.20230426001](https://doi.org/10.13313/j.issn.1673-4890.20230426001).
- 17 黄广伟, 侯俐, 吴信华. 基于指纹图谱和网络药理学的茯苓质量标志物预测分析[J]. 药学前沿, 2025, 29(9): 1482-1491. [Huang GW, Hou L, Wu XH. Predictive analysis of quality markers of *Poria cocos* based on fingerprint and network pharmacology[J]. *Frontiers in Pharmaceutical Sciences*, 2025, 29(9): 1482-1491.] DOI: [10.12173/j.issn.2097-4922.202503071](https://doi.org/10.12173/j.issn.2097-4922.202503071).
- 18 杨丽, 陈洁娜, 陈宏基, 等. 基于指纹图谱与多成分定量分析的荷叶药材质量评价[J]. 中药材, 2025(8): 2020-2025. [Yang L, Chen JS, Chen HJ, et al. Quality evaluation of *Nelumbo nucifera* Gaertn. leaves based on fingerprint and multi-component quantitative analysis[J]. *Journal of Chinese Medicinal Materials*, 2025(8): 2020-2025.] DOI: [10.13863/j.issn1001-4454.2025.08.024](https://doi.org/10.13863/j.issn1001-4454.2025.08.024).
- 19 周爱鲜, 廖正根, 勒乎仕, 等. 基于指纹图谱与多指标成分定量结合化学模式识别分析的小儿热速清颗粒质量评价研究[J]. 药物分析杂志, 2024, 44(6): 1062-1073. [Zhou AX, Liao ZG, Le FS, et al. Quality evaluation of Xiaor Resuqing granules based on fingerprint and quantitative analysis of multi-index components combined with chemical pattern recognition analysis[J]. *Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis*, 2024, 44(6): 1062-1073.] DOI: [10.16155/j.0254-1793.2024.06.18](https://doi.org/10.16155/j.0254-1793.2024.06.18).
- 20 李蕊, 徐荣荣, 张楚涵, 等. 祁紫苑 UPLC 指纹图谱的建立及其抗氧化谱效关系研究[J]. 中国药理学杂志, 2025, 60(8): 809-817. [Li R, Xu RR, Zhang CH, et al. Establishment of UPLC fingerprint of antioxidant related to its spectrum study of *Aster tataricus* cv. Qiziwan[J]. *Chinese Pharmaceutical Journal*, 2025, 60(8): 809-817. [https://ersp.lib.whu.edu.cn/s/net/cnki/kns/G.https/kcms2/article/abstract?v=hiwAvoCB7A3XbdXclNoEmnjlLLdmNZ007Nu21nvOnsG4oL7Vxqozsk15YIIHSD5U1rKf1CcLlneSmenCfM6TGF1wpdnNwzBTv3ux7TXu4jslcpMmpYZWX3alZx9NzQcECe9QtP6Uih-aT2CS](https://ersp.lib.whu.edu.cn/s/net/cnki/kns/G.https/kcms2/article/abstract?v=hiwAvoCB7A3XbdXclNoEmnjlLLdmNZ007Nu21nvOnsG4oL7Vxqozsk15YIIHSD5U1rKf1CcLlneSmenCfM6TGF1wpdnNwzBTv3ux7TXu4jslcpMmpYZWX3alZx9NzQcECe9QtP6Uih-aT2CSGXRZa9C8wfM94sLYFtNzOHs8d_WMRGXvSLJu1A==&uniplatform=NZKPT&language=CHS)
- 21 赵廷廷, 徐帮会, 张永萍, 等. 枸杞多糖指纹图谱的建立及其抗疲劳、免疫调节谱效关系研究[J]. 中国医院药学杂志, 2024, 44(24): 2829-2838. [Zhao TT, Xu BH, Zhang YP, et al. Establishment of fingerprints and spectrum-effect relationship of anti-fatigue and immunoregulatory activity of *Lycium barbarum* L. polysaccharide[J]. *Chinese Journal of Hospital Pharmacy*, 2024, 44(24): 2829-2838.] DOI: [10.13286/j.1001-5213.2024.24.05](https://doi.org/10.13286/j.1001-5213.2024.24.05).
- 22 王静, 王杰, 阿娜尔, 等. 枸杞类胡萝卜素指纹图谱的建立及其抗氧化活性谱效关系研究[J]. 中国药房, 2022, 33(5): 575-578. [Wang J, Wang J, Anar, et al. Establishment of carotenoid fingerprint in *Lycium barbarum* and study on its antioxidant activity spectrum-effect relationship[J]. *China Pharmacy*, 2022, 33(5): 575-578.] DOI: [10.6039/j.issn.1001-0408.2022.05.11](https://doi.org/10.6039/j.issn.1001-0408.2022.05.11).
- 23 中国药典 2025 年版. 四部[S]. 2025: 645-657.
- 24 孙立丽, 王萌, 任晓亮. 化学模式识别方法在中药质量控制研究中的应用进展[J]. 中草药, 2017, 48(20): 4339-4345. [Sun LL, Wang M, Ren XL. Application progress on chemical pattern recognition in quality control of Chinese materia medica[J]. *Chinese Traditional and Herbal Drugs*, 2017, 48(20): 4339-4345.] DOI: [10.7501/j.issn.0253-2670.2017.20.031](https://doi.org/10.7501/j.issn.0253-2670.2017.20.031).
- 25 张煜炯, 彭昕, 吉庆勇, 等. 聚类分析和主成分分析法研究三叶青氯仿部位 HPLC 指纹图谱[J]. 中成药, 2016, 38(3): 607-612. [Zhang YJ, Peng X, Ji QY, et al. HPLC fingerprint of the chloroform extract of *Tetragium hemsleyanum* by cluster analysis and principal component analysis[J]. *Chinese Traditional Patent Medicine*, 2016, 38(3): 607-612.] DOI: [10.3969/j.issn.1001-1528.2016.03.028](https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-1528.2016.03.028).

收稿日期: 2026 年 01 月 23 日 修回日期: 2026 年 06 月 13 日
本文编辑: 钟巧妮 洗静怡