

## 实验研究

DOI:10.16305/j.1007-1334.2023.2207001

# 林下山参、园参、红参与西洋参粉末的化学成分及快速无损鉴别

李玲<sup>1</sup>, 江美芳<sup>2</sup>, 赵林松<sup>1</sup>, 张艳欣<sup>2</sup>, 秦超逸<sup>1</sup>, 陈丹青<sup>3</sup>, 高崎<sup>1,2</sup>

1. 上海中医药大学(上海 201203); 2. 上海上药杏灵科技药业股份有限公司(上海 201703); 3. 上海上药神象健康药业有限公司(上海 200336)

**【摘要】** 目的 基于超高效液相色谱-四级杆-飞行时间串联质谱(UPLC-Q-TOF-MS)结合多元统计学方法, 筛选林下山参、园参、红参与西洋参的主要差异性成分; 基于近红外光谱(NIRS)技术与多元统计学方法, 建立不同参品的快速无损鉴别方法。  
方法 采用 Waters Acquity UPLC BEH C18 色谱柱, 流动相为 0.1% 甲酸水-乙腈, 梯度洗脱, 在负离子模式下采集质谱数据, 通过与文献数据及对照品比对, 鉴定林下山参、园参、红参与西洋参中人参皂苷类成分; 通过正交偏最小二乘判别分析(OPLS-DA), 以变量重要性投影(VIP)值>1 为标准筛选 4 种参的主要差异性成分; 采集 4 种参粉末的 NIRS, 采用光谱预处理方法扣除仪器噪声及背景干扰, 通过 OPLS-DA, 构建 4 种参粉末的快速无损鉴别模型。  
结果 共鉴定 4 种参中 54 种人参皂苷类成分, 筛选了 18 个主要差异性成分; NIRS 技术采用二阶导数预处理方法结合 OPLS-DA 可实现 4 种参种类判别分析。  
结论 本研究阐明了林下山参、园参、红参与西洋参的物质基础及差异性成分, 可为不同参品的质量标志物的确定提供参考; 同时建立了不同参品粉末的快速无损鉴别方法, 为生产及市场上不同参品的掺假鉴别提供了有力的技术支撑。

**【关键词】** 林下山参; 园参; 红参; 西洋参; 差异性成分; 无损鉴别; 中药研究

## Chemical constituents and rapid nondestructive identification of mountain - cultivated ginseng, cultivated ginseng, red ginseng and American ginseng powder

LI Ling<sup>1</sup>, JIANG Meifang<sup>2</sup>, ZHAO Linsong<sup>1</sup>, ZHANG Yanxin<sup>2</sup>, QIN Chaoyi<sup>1</sup>, CHEN Danqing<sup>3</sup>, GAO Qi<sup>1,2</sup>

1. Shanghai University of Traditional Chinese Medicine, Shanghai 201203, China; 2. SPH Xingling SCI &amp; Tech Pharmaceutical Co., Ltd., Shanghai 201703, China; 3. SPH Shenxiang Health Pharmaceutical Co., Ltd., Shanghai 200336, China

**Abstract: Objective** To screen out the main differential components of mountain-cultivated ginseng, cultivated ginseng, red ginseng and American ginseng based on ultra-high performance liquid chromatography with quadrupole time-of-flight mass spectrometry (UPLC-Q-TOF-MS) and multivariate statistical methods, and to establish a rapid nondestructive method for identifying different varieties of ginseng based on near-infrared spectroscopy (NIRS) technology and multivariate statistical methods. **Methods** Mass spectrometry data was collected in negative ion mode using the Waters Acquity UPLC BEH C18 chromatographic column and gradient elution with a mobile phase of 0.1% formic acid in water and acetonitrile, and ginsenosides were identified in mountain-cultivated ginseng, cultivated ginseng, red ginseng and American ginseng by comparing with literature data and reference substances. The main differential components of the four kinds of ginseng species were screened by orthogonal partial least squares discriminant analysis (OPLS-DA) with the variable importance projection (VIP) value greater than 1. The NIRS of the four kinds of ginseng species powders was collected, the instrument noise and background interference were deducted by spectral pre-processing method, and a rapid nondestructive discriminant model of the four kinds of ginseng species powders was constructed through OPLS-DA. **Results** A total of 54 ginsenoside components were identified in the four kinds of ginseng species, and 18 main differential components were screened out. The NIRS technology using the second-order derivative preprocessing method and OPLS-DA could help obtain the discriminant analysis of the four kinds of ginseng species. **Conclusions** The material basis and differential components of mountain-cultivated ginseng, cultivated ginseng, red ginseng and American ginseng have been elucidated, which provides a reference for the quality markers of different

[基金项目] 上海市中药专家传承工作室建设项目(2020ZYGZS-010)

[作者简介] 李玲,女,硕士研究生,主要从事中药创新及产业化发展研究工作

[通信作者] 高崎,高级工程师,硕士研究生导师;

E-mail: gaoqi@xingling.com.cn

varieties of ginseng products. Meanwhile, a rapid nondestructive method for identifying different varieties of ginseng powders has been established, which provides a strong technical support for identifying adulteration of different ginsengs in the production and on the market.

**Keywords:** mountain-cultivated ginseng; cultivated ginseng; red ginseng; American ginseng; differential components; nondestructive identification; traditional Chinese herbal medicine research

人参(*Panax ginseng* C. A. Meyer)与西洋参(*Panax quinquefolium* L.)均为五加科人参属植物。根据生长环境、栽培方式及炮制加工工艺的不同,人参可分为林下山参、园参与红参等。人参与西洋参药理作用相似,但中药药性(寒、凉、温、热)却截然不同。人参性微温,适用于气虚寒证患者;西洋参性凉,可补气虚、退热;人参加工为红参后,其人参皂苷类成分发生部分转变,药性温补作用更强<sup>[1]</sup>。《医学衷中参西录》中记载“西洋参,性凉而补凡欲用人参而不受人参之温补者,皆可以此代之”<sup>[2]</sup>。西洋参有人参的补性而无其燥性。不同参品药效的差异往往是由其所含的化学成分差异造成,因此对不同参品差异性成分进行研究,可为临床与药理机制研究奠定基础。上述4种参以根为传统药用部位,其中人参皂苷类成分为主要活性成分。人参皂苷具有抗炎<sup>[3]</sup>、抗氧化<sup>[4]</sup>、抗衰老<sup>[5]</sup>、抗肿瘤<sup>[6]</sup>、神经保护<sup>[7]</sup>和改善心血管疾病<sup>[8]</sup>等作用,还可用于保健<sup>[9]</sup>。由于不同品种、生长环境及加工处理方式的不同,不同参品的人参皂苷种类和含量存在差异,市场上的价格也千差万别,且市场上多以粉末规格出售,人们很难直观判别粉末的掺伪及真假,因此有很多不法分子为牟取暴利,会将不同参品混在一起出售,为此急需建立4种参的快速无损鉴别方法。液质联用技术因其分离度好、灵敏度高、分析速度快、动态线性范围宽等优点被广泛用于天然药物化学成分的定性分析;近红外光谱(near infrared spectroscopy, NIRS)技术因快速、无损、绿色、环保和无需样品复杂前处理等优势,已用于医药<sup>[10]</sup>、化工<sup>[11]</sup>、食品<sup>[12]</sup>及烟草<sup>[13]</sup>等领域研究。近年来,随着计算机和化学计量学的发展,NIRS技术也已用于人参和西洋参人参皂苷的含量测定<sup>[14]</sup>、人参和西洋参的快速鉴别<sup>[15]</sup>、西洋参药材的掺杂鉴别<sup>[16]</sup>等,但尚未见利用NIRS技术对林下山参、园参、红参与西洋参进行快速无损鉴别的研究。

本研究采用超高效液相色谱-四级杆-飞行时间串联质谱(UPLC-Q-TOF-MS)技术,结合UNIFI型科学信息系统对林下山参、园参、红参与西洋参的化学成分进行系统筛选,结合文献数据、与对照品数据比对,阐明不同参品的化学成分物质基础,通过多元统计分析筛选不同参品的主要差异性成分;首次采用NIRS技术结合正交偏最小二乘判别分析(orthogonal partial least squares-discriminant analysis, OPLS-DA),建立不同参品

名贵药材的快速无损鉴别。本研究可为不同参品质量标志物和质量标准制定提供参考,为临床疗效差异机制研究奠定基础,为不同参品真伪、掺假提供稳定可靠、快速无损的鉴别方法。

## 1 材料

1.1 仪器 超高效液相色谱质谱联用仪,美国Waters公司(型号:Water Xevo G2-XS Q-TOF/ESI);科学信息系统,沃特世科技(上海)有限公司(型号:UNIFI);电子天平、十万分之一分析天平,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司(型号:Sartorius BS 124 S、Sartorius SQPQUINTIX65-1CN);数控超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司(型号:KQ-700DE型);超纯水器,美国Millipore公司(型号:Direct-Q 3UV);高速离心机,上海菲恰尔分析仪器有限公司(型号:SF-TGL-16M);近红外光谱仪,德国布鲁克光谱仪器公司(型号:MPA-II)。

1.2 药物与试剂 人参皂苷Rg1、Rb1,均购自中国食品药品检定研究院[批号:110703-202034(纯度94.0%)、110704-202129(纯度94.3%)];人参皂苷Rb3、Re、Rb2、Rg2、Rf、Rc、Rd,均购自上海源叶生物科技有限公司[批号:Y05A8Y41182(纯度97.0%)、J18s11A125201(纯度98.0%)、P25D8F51140(纯度98.0%)、M27N8S49074(纯度98.0%)、P25D8F51531(纯度98.0%)、M27J8S40364(纯度98.0%)、Z13N8X48155(纯度98.0%)];人参皂苷Rg3、Rh1、Ro、F5及三七皂苷R1,均购自上海诗丹德标准技术服务有限公司[批号:5794(纯度90.4%)、8885(纯度98.0%)、5802(纯度91.5%)、4279(纯度98.0%)、5365(纯度95.2%)。乙腈、甲醇、甲酸均为色谱纯,德国Merck公司(批号:20211021、195897、212271);其他试剂均为分析纯,中国医药集团上海化学试剂公司。

所有林下山参、园参、红参与西洋参样品均由上海上药神象健康药业股份有限公司提供,用于化学成分分析的参类样品具体信息详见表1。同时再另选粉末样品林下山参24批、园参24批、红参15批、西洋参16批,用于近红外光谱建模及判别分析。

## 2 方法

### 2.1 UPLC-Q-TOF-MS检测方法

2.1.1 色谱条件 色谱柱 Waters Acquity UPLC BEH C<sub>18</sub>柱(100 mm×2.1 mm×1.7 μm);流速 0.3 mL·min<sup>-1</sup>;进样量 1 μL;流动相 A 为 0.1% 甲酸水, B 为乙腈。洗脱条

表 1 化学成分分析的参类样品列表

编号	样品	批号	产地	编号	样品	批号	产地
A1	林下山参	181017	辽宁本溪	C1	红参	15091401	韩国原州
A2	林下山参	181112	辽宁本溪	C2	红参	170630	韩国原州
A3	林下山参	181129	辽宁本溪	C3	红参	140201	韩国原州
A4	林下山参	181220	辽宁本溪	C4	红参	080301	韩国原州
A5	林下山参	190111	吉林通化	C5	红参	110301	韩国原州
A6	林下山参	190211	吉林通化	C6	红参	181012	韩国原州
A7	林下山参	190221	吉林通化	C7	红参	180630	韩国原州
A8	林下山参	19040304	辽宁本溪	C8	红参	20120813	韩国原州
A9	林下山参	19051315	辽宁本溪	C9	红参	180630	韩国原州
A10	林下山参	19070204	辽宁本溪	C10	红参	20180530	辽宁本溪
B1	园参	A200905-01	吉林通化	D1	西洋参	21042002	加拿大安大略省
B2	园参	A200915-01	吉林通化	D2	西洋参	180906	加拿大安大略省
B3	园参	A200910-02	吉林通化	D3	西洋参	21050804	加拿大安大略省
B4	园参	A200915-01	吉林通化	D4	西洋参	151230	加拿大安大略省
B5	园参	A201002-03	吉林通化	D5	西洋参	170630	加拿大安大略省
B6	园参	A200921-04	吉林通化	D6	西洋参	200701	加拿大安大略省
B7	园参	A200925-02	吉林通化	D7	西洋参	20170809	加拿大安大略省
B8	园参	A200928-01	辽宁本溪	D8	西洋参	210101	加拿大安大略省
B9	园参	A201006-01	辽宁本溪	D9	西洋参	190401	加拿大安大略省
B10	园参	A201010-02	辽宁本溪	D10	西洋参	20180109	加拿大安大略省

件: 0~5 min, 20%B; 5~8 min, 31%B; 8~15 min, 31%B; 15~18 min, 41%B; 18~20 min, 95%B; 20~21 min, 20%B; 21~23 min, 20%B。

2.1.2 质谱条件 电喷雾离子源(ESI)负离子模式检测, Sensitivity 模式(分辨率为 30 000)。采集质量范围: 50~1 300 Da; 毛细管电压: -2.5 kV; 锥孔电压: 40 V; 离子源温度: 120 °C; 去溶剂化温度: 400 °C; 去溶剂化气体流量: 800 L/h; 锥孔气体流量: 50 L/h; 碰撞气: 氦气; 校正液: 0.5 mmol/L 甲酸钠溶液, 1 ng/μL 的亮氨酸脑啡肽溶液(LE),  $m/z$  为 554.261 5; 低碰撞能量通道: 10 eV; 高碰撞能量通道: 40 eV。

2.2 对照品溶液的制备 精密称取人参皂苷 Rb1、Rb2、Rb3、Rc、Rd、Re、Rf、Rg1、Rg2、Rg3、Rh1、Ro、F5 和三七皂苷 R1 对照品各 2.00 mg, 置于 10 mL 容量瓶中, 除人参皂苷 Rg3 用二甲基亚砷定容外, 其余均用纯甲醇定容, 摇匀, 即得母液。分别取各母液 1 mL, 用甲醇稀释定容至 25 mL 容量瓶, 即得混合对照品溶液。

2.3 供试品溶液的制备 分别取林下山参、园参、红参与西洋参 10 批, 粉碎, 过 5 号筛(80 目), 精密称定 0.200 0 g, 加 70% 甲醇 20 mL, 涡旋 30 s, 超声(200 W, 40 kHz) 30 min, 温度 50 °C, 再涡旋 30 s, 离心 10 min(5 000 r/min), 转移上清液至 25 mL 容量瓶定容, 离心 10 min(12 000 r/min), 取上清液即得。

2.4 精密度试验 取辽宁本溪 A2 样品, 按“2.3”项下方法制备供试品溶液, 按“2.1.1”项下色谱条件重复进样

6 次, 计算各成分色谱峰出峰时间和峰面积的相对标准偏差(RSD)。

2.5 重复性试验 取辽宁本溪 A2 样品 6 份, 按“2.3”项下方法制备供试品溶液, 按“2.1.1”项下色谱条件测定, 计算各成分色谱峰的出峰时间和峰面积的 RSD。

2.6 稳定性试验 取辽宁本溪 A2 样品, 按“2.3”项下方法制备供试品溶液, 按“2.1.1”项下色谱条件分别在 0、2、4、8、12、24 h 进样, 计算各成分色谱峰的出峰时间和峰面积的 RSD。

2.7 色谱图处理与统计分析 采用 UPLC-Q-TOF-MS 技术, 在负离子模式下对 4 种参人参皂苷类成分进行定性分析。首先通过科学信息系统(UNIFI 型)提取所有色谱峰, 其次与该系统自带的数据库及课题组整理的文献数据鉴定化合物, 最后利用 SIMCA 14.1 软件对 4 种参进行 OPLS-DA, 找出造成 4 种参质量差异的潜在化学标志物。

2.8 NIRS 采集与判别分析 实验在室温下操作, 以仪器内置背景为参照光谱, 每 1 h 校正 1 次。以积分球漫反射方式采集 4 种参 NIRS 数据(林下山参 24 批, 园参 24 批, 红参 15 批, 西洋参 16 批), 每个样品图谱扫描次数为 32 次, 扫描范围为 12 000~4 000  $\text{cm}^{-1}$ , 分辨率为 16  $\text{cm}^{-1}$ 。为减少实验操作带来的误差, 对每个样品重复测量 3 次, 利用 OPUS 7.8 软件取平均值作为样品的原始光谱。将 4 种参随机按照 3:1 比例划分校正集和验证集, 采用光谱预处理方法扣除仪器噪声、背景等干扰, 利用 The

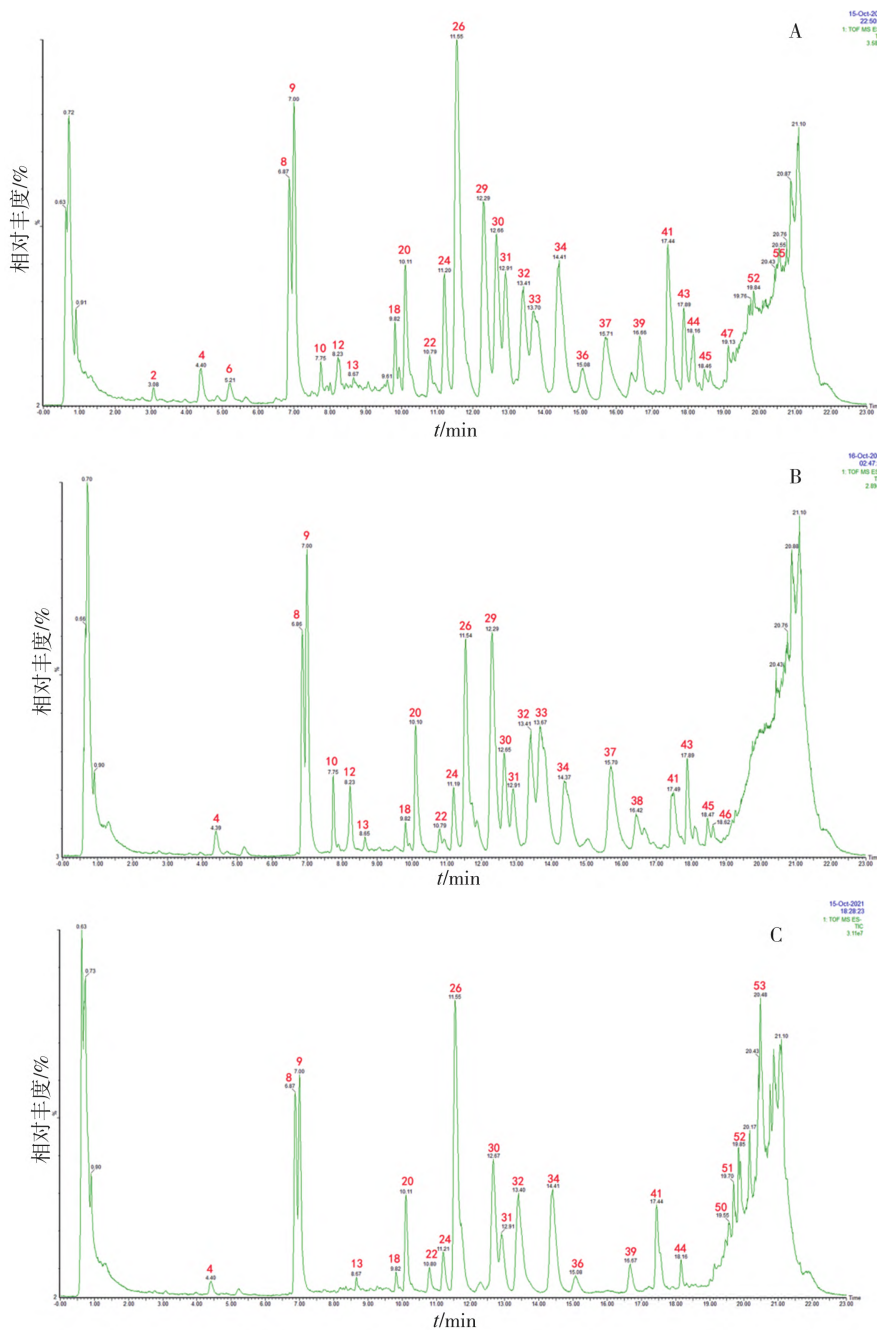


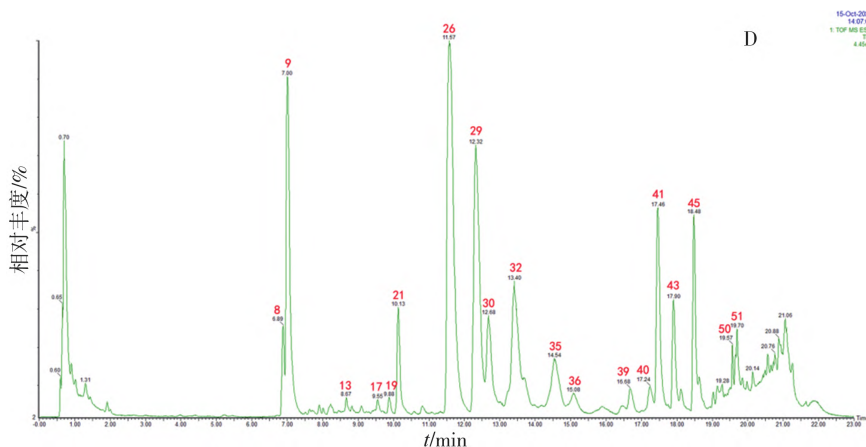
Unscrambler X 10.4 获得 NIRS 数据,最后利用 SIMCA 14.1 软件对 4 种参粉末进行 OPLS-DA 检测。

### 3 结果

3.1 化合物的鉴定 采用 UPLC-Q-TOF-MS,在负离子模式下对 4 种人参皂苷类成分进行定性分析。由于流动相中含有甲酸,人参皂苷类成分易出现  $[M+HCOO]^-$  离子形式,根据  $[M+HCOO]^-$  和  $[M-H]^-$  离子共同确定人参皂苷类成分的相对分子质量。4 种参在负离子模式下的总离子流图见图 1。根据 UPLC-Q-TOF-MS 提供的精确相对分子质量及二级质谱信息,当原人参二醇组皂苷、原人参三醇组皂苷、奥克梯隆型皂苷及齐墩果烷型皂苷连接的糖基丢失后,会分别出现  $m/z$  459、475、491

和 455 离子,以此可用于区分不同母核结构的人参皂苷<sup>[17-21]</sup>。本研究共检测到 54 种人参皂苷类成分,见表 2,其中有 14 种成分经对照品比对确认。下面以 4 个化合物为例解析其鉴定过程,化合物 9 和 41 在一级质谱图中都显示  $m/z$  991.56  $[M+HCOO]^-$  峰,二者的分子式都拟合为  $C_{48}H_{82}O_{18}$ ,通过与对照品比对后,分别被鉴定为人参皂苷 Re 和 Rd;化合物 20 和 21 在一级质谱图中都显示  $m/z$  845.49  $[M+HCOO]^-$  峰,但二者产生的碎片离子不同,化合物 20 主要产生  $m/z$  637.45  $[M-H-Glu]^-$  和 475.39  $[M-H-Glu-Glu]^-$  的碎片离子峰,化合物 21 主要产生  $m/z$  653.44  $[M-H-Rha]^-$  和 491.39  $[M-H-Rha-Glu]^-$  的碎片离子峰,经对照品比对确认化合物 20 为人参皂苷 Rf,经文献报道确认化合物 21 为拟人参皂苷 F11(P-F11)<sup>[19-21]</sup>。





注:A 为林下山参样品;B 为园参样品;C 为红参样品;D 为西洋参样品;图中数字代表峰号。

图 1 林下山参、园参、红参与西洋参在负离子模式下的总离子流图

表 2 林下山参、园参、红参与西洋参中人参皂苷类化学成分

峰号	RT/ min	化合物	分子式	相对分子质量	准分子离子	碎片离子	来源	参考文献
1	1.92	Re1	C <sub>48</sub> H <sub>82</sub> O <sub>19</sub>	962.545 0	1 007.570 3	961.564 9, 815.497 9, 671.456 9, 653.444 3, 509.398 5, 174.965 2	XYX	[19]
2	3.08	Re2	C <sub>48</sub> H <sub>82</sub> O <sub>19</sub>	962.545 0	1 007.542 7	961.539 5, 815.475 9, 799.480 7, 781.478 6, 637.433 8, 475.391 1, 174.970 1	LXS, YS, HS	[19]
3	3.98	Re4	C <sub>47</sub> H <sub>80</sub> O <sub>18</sub>	932.534 5	977.567 9	931.554 4, 799.508 9, 637.453 8, 475.391 1, 191.065 8, 174.965 2	LXS, YS, HS, XYX	[19]
4	4.40	20-glc-Rf	C <sub>48</sub> H <sub>82</sub> O <sub>19</sub>	962.545 0	1 007.542 7	961.552 2, 799.497 3, 637.433 1, 475.391 1, 174.965 2	LXS, YS, HS, XYX	[22]
5	4.75	Noto-R1 iso	C <sub>47</sub> H <sub>80</sub> O <sub>18</sub>	932.534 5	977.574 3	931.554 4, 799.520 4, 637.469 3, 475.391 1, 174.965 2	LXS, YS, HS, XYX	[19]
6	5.21	Noto-R1	C <sub>47</sub> H <sub>80</sub> O <sub>18</sub>	932.534 5	977.536 3	931.554 4, 799.508 9, 637.448 6, 475.391 1, 174.967 9	LXS, YS, HS, XYX	S
7	5.67	Re3	C <sub>48</sub> H <sub>82</sub> O <sub>19</sub>	962.545 0	1 007.570 3	961.552 2, 799.520 4, 637.443 4, 475.391 1, 174.965 2	LXS, YS, HS	[19]
8	6.88	Rg1	C <sub>42</sub> H <sub>72</sub> O <sub>14</sub>	800.492 2	845.514 2	799.508 9, 637.453 8, 475.391 1, 179.065 0, 161.053 4	LXS, YS, HS, XYX	S
9	7.00	Re	C <sub>48</sub> H <sub>82</sub> O <sub>18</sub>	946.550 1	991.580 4	946.575 8, 799.508 9, 783.517 6, 637.453 8, 619.437 4, 475.391 1, 161.056 0	LXS, YS, HS, XYX	S
10	7.75	6'-acetyl-Rg1	C <sub>44</sub> H <sub>74</sub> O <sub>15</sub>	842.502 8	887.507 6	841.523 9, 799.508 9, 781.501 3, 637.453 8, 619.437 4, 475.391 1, 183.021 1, 161.053 4	LXS, YS, HS, XYX	[18]
11	7.90	6'-acetyl-Rd or iso	C <sub>50</sub> H <sub>84</sub> O <sub>19</sub>	988.560 7	1 033.584 5	987.580 5, 945.574 4, 927.559 0, 841.529 8, 799.508 9, 781.501 3, 706.392 5, 637.443 4, 619.447 6, 475.378 4, 183.018 3	LXS, YS, XYX	[23]
12	8.22	6'-acetyl-Rd or iso	C <sub>50</sub> H <sub>84</sub> O <sub>19</sub>	988.560 7	1 033.584 5	987.580 5, 945.574 4, 927.559 0, 799.503 1, 637.448 6, 475.391 1, 183.018 3	LXS, Y S, HS, XYX	[23]
13	8.67	6'-acetyl-Rg1 or iso	C <sub>44</sub> H <sub>74</sub> O <sub>15</sub>	842.502 8	887.507 6	841.517 9, 799.508 9, 781.489 9, 637.448 6, 619.437 4, 475.382 2, 221.076 1, 179.065 0	LXS, YS, HS, XYX	[18]
14	8.82	6'-acetyl-Rd or iso	C <sub>50</sub> H <sub>84</sub> O <sub>19</sub>	988.560 7	1 033.584 5	977.580 5, 945.568 1, 927.559 0, 799.508 9, 781.495 7, 637.443 4, 531.293 3, 475.391 1, 183.018 3	LXX, XYX	[23]
15	9.08	Noto-N	C <sub>48</sub> H <sub>82</sub> O <sub>19</sub>	962.545 0	1 007.570 3	961.564 8, 799.497 3, 637.448 6, 475.391 1, 174.965 2	LXS, YS, HS, XYX	[19]
16	9.27	6'-acetyl-Rd or iso	C <sub>50</sub> H <sub>84</sub> O <sub>19</sub>	988.560 7	1 033.584 5	987.580 5, 969.492 5, 945.555 5, 927.559 0, 637.464 1, 475.391 1, 311.178 2, 183.021 1	LXS, YS, HS	[23]
17	9.55	未知化合物	未知		1 117.576 2	1117.580 3, 961.564 9, 925.557 0, 793.452 8, 603.111 7, 469.046 3, 311.171 0, 183.018 3	LXS, YS, HS, XYX	[18]
18	9.82	Noto-Fa	C <sub>59</sub> H <sub>100</sub> O <sub>27</sub>	1 240.645 2	1 285.689 9	1239.672 6, 945.574 4, 783.517 6, 621.467 3, 459.394 0, 553.302 1, 353.118 9, 183.021 1	LXS, YS, HS	[18, 23]
19	9.90	floral 人参皂苷 B	C <sub>42</sub> H <sub>72</sub> O <sub>16</sub>	833.011 5	831.497 7	785.490 4, 653.444 3, 491.385 2, 174.962 5, 161.053 4	XYX	[18, 24]
20	10.10	Rf	C <sub>42</sub> H <sub>72</sub> O <sub>14</sub>	800.492 2	845.520 1	799.508 9, 637.448 6, 475.391 1, 221.076 1, 183.021 1, 161.053 4	LXS, YS, HS	S
21	10.12	P-F11	C <sub>42</sub> H <sub>72</sub> O <sub>14</sub>	800.492 2	845.514 2	799.508 9, 653.443 3, 491.385 2, 205.079 9, 174.965 2, 161.054 3	XYX	[21]

表2 (续)

峰号	RT/ min	化合物	分子式	相对分 子质量	准分子离子	碎片离子	来源	参考 文献
22	10.79	Noto-R2 or F3	C <sub>41</sub> H <sub>70</sub> O <sub>13</sub>	770.481 6	815.497 9	769.493 0, 637.443 4, 475.386 7, 183.018 3	LXS, YS, HS, XYS	[25-27]
23	11.08	F5	C <sub>41</sub> H <sub>70</sub> O <sub>13</sub>	770.481 6	815.503 8	769.487 3, 637.448 6, 475.386 7, 311.178 2, 183.018 3	LXS, YS, HS, XYS	S
24	11.20	Ra1/Ra2	C <sub>58</sub> H <sub>98</sub> O <sub>26</sub>	1 210.634 6	1 255.670 7	1 209.664 2, 1 077.615 6, 945.568 1, 783.511 8, 621.446 9, 459.398 3, 323.108 4, 183.021 1	LXS, YS, HS	[18, 22, 28]
25	11.50	Ra3	C <sub>59</sub> H <sub>100</sub> O <sub>27</sub>	1 240.645 2	1 285.675 3	1 239.672 6, 1 107.625 1, 945.568 1, 783.506 1, 621.446 9, 553.306 9, 459.394 0, 323.112 1, 221.076 1, 183.021 1	LXS, YS, HS	[22]
26	11.55	Rb1	C <sub>54</sub> H <sub>92</sub> O <sub>23</sub>	1 108.602 9	1 153.641 5	1 107.638 7, 945.574 4, 783.517 6, 621.457 2, 459.394 0, 323.108 4, 221.076 1, 179.067 7, 161.056 0	LXS, YS, HS, XYS	S
27	11.73	Rg2	C <sub>42</sub> H <sub>72</sub> O <sub>13</sub>	784.497 3	829.499 1	783.494 9, 637.433 8, 621.436 9, 475.378 4, 221.076 4, 179.067 0, 161.061 6	LXS, YS, HS, XYS	S
28	11.76	Rh1	C <sub>36</sub> H <sub>62</sub> O <sub>9</sub>	638.439 4	683.458 6	637.453 8, 475.391 1, 183.021 1	LXS, YS, HS, XYS	S
29	12.30	M-Rb1	C <sub>57</sub> H <sub>94</sub> O <sub>26</sub>	1 194.603 3	1 193.630 4	1 149.639 2, 1 107.625 1, 1 089.613 2, 945.568 1, 783.506 1, 621.452 0, 459.394 0, 323.108 4, 221.076 1, 179.065 0, 161.050 8	LXS, YS, HS, XYS	[22, 29]
30	12.65	Rc	C <sub>53</sub> H <sub>90</sub> O <sub>22</sub>	1 078.592 4	1 123.628 4	1 077.615 6, 945.568 1, 915.562 4, 783.506 1, 621.452 0, 459.394 0, 191.063 0, 183.018 3	LXS, YS, HS, XYS	S
31	12.91	Ra1/Ra2	C <sub>58</sub> H <sub>98</sub> O <sub>26</sub>	1 210.634 6	1 255.663 3	1 209.664 2, 1 077.615 6, 945.568 1, 783.506 1, 765.505 2, 621.457 2, 538.301 2, 459.394 0, 191.065 8, 183.018 3	LXS, YS, HS	[22, 28]
32	13.40	Ro	C <sub>48</sub> H <sub>76</sub> O <sub>19</sub>	956.498 1	955.517 2	955.517 2, 793.458 6, 731.448 4, 613.387 9, 569.398 0, 523.394 1, 455.365 3, 183.021 1	LXS, YS, HS, XYS	S
33	13.68	M-Rc/M-Rb2/ M-Rb3	C <sub>56</sub> H <sub>92</sub> O <sub>25</sub>	1 164.592 8	1 163.622 1	1 119.630 5, 1 077.615 6, 1 059.603 6, 955.517 2, 783.517 6, 621.462 2, 459.398 3, 191.063 0	LXS, YS, HS, XYS	[25, 28, 30]
34	14.42	Rb2	C <sub>53</sub> H <sub>90</sub> O <sub>22</sub>	1 078.592 4	1 123.621 6	1 077.615 6, 945.568 1, 783.500 4, 621.441 8, 459.402 7, 311.174 6, 183.021 1	LXS, YS, HS, XYS	S
35	14.54	M-Rb1/iso	C <sub>57</sub> H <sub>94</sub> O <sub>26</sub>	1 194.603 3	1 193.630 4	1 149.639 2, 1 107.625 1, 1 089.613 2, 1 077.615 6, 945.568 1, 783.506 1, 621.446 9, 459.402 7, 323.112 1, 221.073 1, 161.078 6	LXS, YS, HS, XYS	[22, 29]
36	15.08	Rb3	C <sub>53</sub> H <sub>90</sub> O <sub>22</sub>	1 078.592 4	1 123.621 6	1 077.615 6, 945.580 7, 783.506 1, 621.446 9, 459.398 3, 311.178 2, 183.018 3	LXS, YS, HS, XYS	S
37	15.75	M-Rc/M-Rb2/ M-Rb3	C <sub>56</sub> H <sub>92</sub> O <sub>25</sub>	1 164.592 8	1 163.622 1	1 119.630 5, 1 077.615 6, 1 059.603 6, 915.550 0, 783.506 1, 621.441 8, 459.394 0, 183.018 3	LXS, YS, HS, XYS	[25, 28, 30]
38	16.41	M-Rc/M-Rb2/ M-Rb3	C <sub>56</sub> H <sub>92</sub> O <sub>25</sub>	1 164.592 8	1 163.622 1	1 119.630 5, 1 077.615 6, 1 059.603 6, 945.580 7, 783.517 6, 621.457 2, 459.402 7, 183.021 1	LXS, YS, HS, XYS	[25, 28, 30]
39	16.67	6-acetyl-Rb1	C <sub>56</sub> H <sub>94</sub> O <sub>24</sub>	1 150.613 5	1 195.647 3	1 149.639 2, 1 107.625 1, 1 089.619 9, 945.574 4, 945.568 1, 783.517 6, 621.462 2, 459.394 0, 311.178 2, 221.076 1, 183.018 3	LXS, YS, HS, XYS	[18, 31]
40	17.23	C-IVa	C <sub>42</sub> H <sub>66</sub> O <sub>14</sub>	794.445 3	793.458 6	793.458 6, 631.404 2, 569.402 9, 311.178 2, 183.018 3	LXS, YS, HS, XYS	[32-33]
41	17.45	Rd	C <sub>48</sub> H <sub>82</sub> O <sub>18</sub>	946.550 1	991.574 0	945.568 1, 783.511 8, 765.499 5, 621.452 0, 459.394 0, 365.178 4, 174.962 5	LXS, YS, HS, XYS	S
42	17.56	Rs1/Rs2	C <sub>55</sub> H <sub>92</sub> O <sub>23</sub>	1 120.602 9	1 165.634 5	1 119.623 7, 1 077.615 6, 945.568 1, 783.511 8, 621.446 9, 459.398 3, 311.178 2, 183.021 1	LXS, YS, HS, XYS	[18, 22]
43	17.89	M-Rd	C <sub>51</sub> H <sub>84</sub> O <sub>21</sub>	1 032.550 5	1 031.571 2	987.580 5, 945.568 1, 927.559 0, 783.511 8, 765.499 5, 621.452 0, 459.402 7, 311.181 8, 183.021 1	LXS, YS, HS, XYS	[18, 29]
44	18.16	Rs1/Rs2	C <sub>55</sub> H <sub>92</sub> O <sub>23</sub>	1 120.602 9	1 165.634 5	1 119.630 5, 1 077.615 6, 945.568 1, 783.511 8, 621.457 2, 459.415 9, 311.178 2, 183.021 1	LXS, YS, HS, XYS	[18, 22]
45	18.48	G-XVII	C <sub>48</sub> H <sub>82</sub> O <sub>18</sub>	946.550 1	991.574 0	945.568 1, 783.506 1, 621.452 0, 323.108 4, 221.076 1, 179.065 0, 161.053 4	LXS, YS, HS, XYS	[32]

表2 (续)

峰号	RT/min	化合物	分子式	相对分子质量	准分子离子	碎片离子	来源	参考文献
46	18.63	6'-acetyl-Rd or iso	C <sub>30</sub> H <sub>84</sub> O <sub>19</sub>	988.560 7	1 033.584 5	987.580 5, 945.568 1, 927.559 0, 783.500 4, 765.505 2, 311.178 2, 183.021 1	LXS, YS, XYS	[23]
47	19.13	6'-acetyl-Rd or iso	C <sub>30</sub> H <sub>84</sub> O <sub>19</sub>	988.560 7	1 033.584 5	987.580 5, 945.568 1, 927.559 0, 915.556 2, 783.506 1, 765.510 9, 621.446 9, 459.394 0, 365.174 5, 311.178 2, 183.021 1	LXS, YS, HS, XYS	[23]
48	19.45	Rg6/F4	C <sub>42</sub> H <sub>70</sub> O <sub>12</sub>	766.486 7	811.515 0	765.505 2, 619.437 4, 365.174 5, 311.178 2, 183.021 1	LXS, HS, XYS	[18, 29]
49	19.55	Rg6/F4	C <sub>42</sub> H <sub>70</sub> O <sub>12</sub>	766.486 7	811.515 0	765.499 5, 619.442 5, 365.174 5, 311.178 2, 183.021 1	LXS, HS, XYS	[18, 29]
50	19.57	F2	C <sub>42</sub> H <sub>72</sub> O <sub>13</sub>	784.497 3	829.299 1	783.494 9, 765.482 1, 621.436 9, 459.394 0, 339.205 9, 325.186 1, 311.173 2, 297.154 8, 197.036 5, 183.022 9	LXS, HS, XYS	[32]
51	19.70	C-IV a/iso	C <sub>42</sub> H <sub>66</sub> O <sub>14</sub>	794.445 3	793.464 4	793.464 4, 613.387 9, 523.403 5, 365.174 5, 325.194 9, 311.181 8, 183.021 1	LXS, YS, HS, XYS	[32-33]
52	19.84	Rg3	C <sub>42</sub> H <sub>72</sub> O <sub>13</sub>	784.497 3	829.493 2	783.489 1, 621.436 9, 459.381 0, 325.186 1, 183.022 9	LXS, YS, HS, XYS	S
53	20.48	Rg5/Rk1	C <sub>42</sub> H <sub>70</sub> O <sub>12</sub>	766.486 7	811.515 0	765.505 2, 603.443 6, 564.347 5, 504.323 2, 476.288 9, 311.178 2, 279.243 2, 183.021 1	LXS, HS, XYS	[18, 27]
54	20.54	Rg5/Rk1	C <sub>42</sub> H <sub>70</sub> O <sub>12</sub>	766.486 7	811.515 0	765.505 2, 603.443 6, 564.347 5, 504.323 2, 476.288 9, 311.178 2, 297.163 1, 183.021 1	LXS, HS, XYS	[18, 27]

注:表中标注“S”表示经对照品比对确认;Noto为三七皂苷(Notoginsenoside);iso为异构体(isomer);P为拟人参皂苷(Pseudo-ginsenoside);C为竹节参皂苷(Chikusetsusaponin);M为丙二酰基人参皂苷(Malonylginsenoside);G为绞股蓝皂苷(Gypenoside);LXS为林下山参样品;YS为园参样品;HS为红参样品;XYS为西洋参样品。

3.2 精密度、重复性、稳定性试验 精密度、重复性、稳定性实验结果显示,各成分色谱峰出峰时间和峰面积的RSD均<3%,表明该仪器精密度良好、实验重复性良好、供试品溶液在24 h内稳定。

3.3 主要差异性成分的筛选 UPLC-Q-TOF-MS/MS技术分析结果复杂,无法直观有效地将4种参区分开,因此通过对峰面积信息建立有监督的OPLS-DA多元统计分析提取有效信息,可达到更好识别样本的目的,并且可找出4种参的差异性成分。

将4种参人参皂苷类成分的峰面积信息导入SIMCA 14.1软件进行OPLS-DA,模型得分图见图2-A。所有样本均在95%的置信区间内,在OPLS-DA模型中分类聚集明显,四者各自分布在不同区域。其中所建模型性能评价参数R<sup>2</sup>X(X矩阵中变量的解释能力)、R<sup>2</sup>Y(Y矩阵中变量的解释能力)和Q<sup>2</sup>(模型的预测能力)值分别为0.907、0.929和0.893,通常认为Q<sup>2</sup>>0.5, R<sup>2</sup>和Q<sup>2</sup>值之间的差<0.3认为模型有效<sup>[34-35]</sup>,基于此表明该模型具有良好的稳定性和预测性。为防止该模型出现过拟合造成假阳性结果,设置分类Y矩阵变量随机排列200次做置换检验(见图2-B所示),R<sup>2</sup>回归线在Y轴截距为0.073 51, Q<sup>2</sup>回归线在Y轴截距为-0.330 01,均<最右边的值,表明该模型未出现过拟合现象,可用于判别分析4种参的组间差异。

对模型进行VIP值分析,筛选4种参中具有统计学意义的差异性成分,当VIP值>1时,表明该变量对所建模型的贡献度高于平均水平<sup>[36-37]</sup>。4种参VIP值得分图

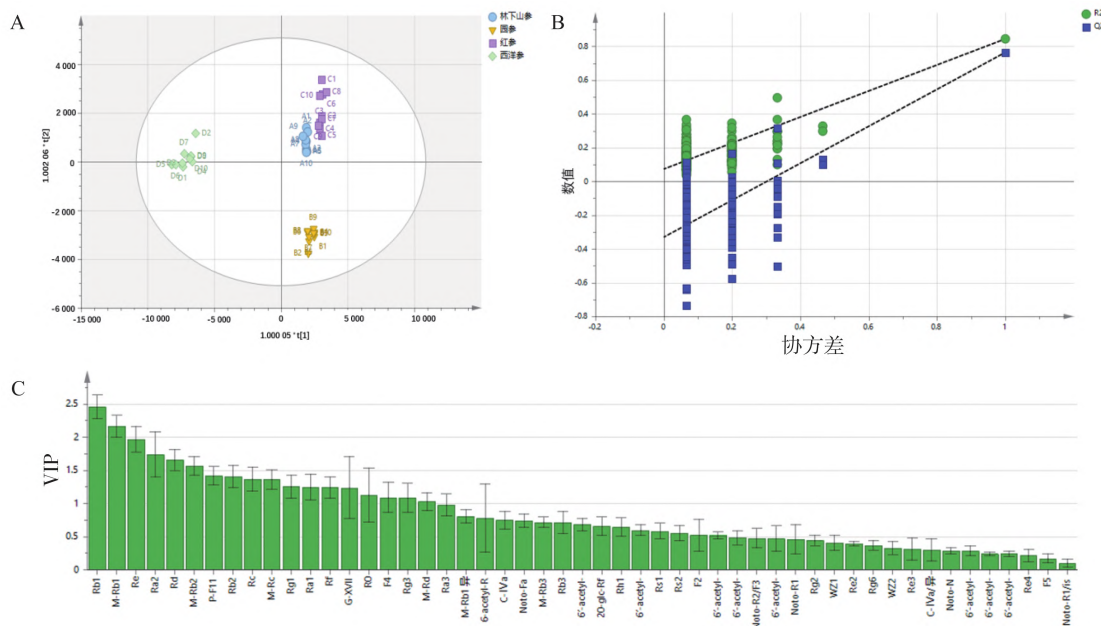
如图2-C所示, VIP值>1的成分依次有26(Rb1)、29(M-Rb1)、9(Re)、31(Ra1/Ra2)、41(Rd)、37(M-Rc/M-Rb2/M-Rb3)、21(P-F11)、34(Rb2)、30(Rc)、33(M-Rc/M-Rb2/M-Rb3)、8(Rg1)、24(Ra1/Ra2)、20(Rf)、45(G-X VII)、32(Ro)、54(Rg5/Rk1)、52(Rg3)、43(M-Rd)号化合物。

3.4 4种参差异性成分相对含量变化趋势分析 差异性成分在4种参中的相对含量变化趋势见图3。人参皂苷Rb1、M-Rb1、Re、Rd、G-X VII在西洋参中的含量明显高于其他3种参,Rc、Ro、M-Rd在西洋参中的含量也较其他参高。P-F11只存在于西洋参中,作为西洋参的特征性成分。同时西洋参中不存在Ra1、Ra2和Rf,P-F11和Rf是同分异构体,二者可作为区分人参与西洋参的重要分析标志物,这与Chan等<sup>[21]</sup>报道的人参中含有Rf而不含P-F11,西洋参反之的结论一致。人参皂苷Ra1、Ra2、Rb2、Rf在林下山参中的含量较其他3种参高;同其他参相比,M-Rc/M-Rb2/M-Rb3在园参中的含量更高;稀有人参皂苷Rg3和Rg5/Rk1在红参中含量较高,这与左甜甜<sup>[38]</sup>的研究报道Rg3、Rg5和Rk1是已知红参的独特成分的结论一致。

3.5 基于NIRS对4种参粉末的快速无损判别 UPLC-Q-TOF-MS技术由于检测时间较长,前处理复杂,成本高,不易实现快速无损判别而难以应用于生产和市场。本研究利用NIRS技术以期实现对4种参的快速无损鉴别,从而为实际生产应用提供简便快捷的分析方法。

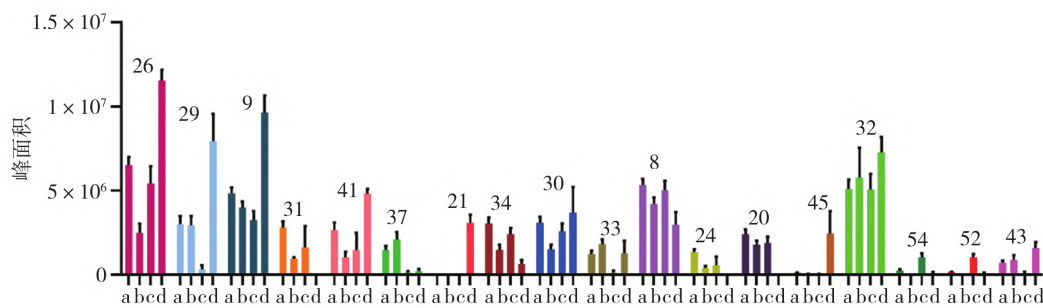
3.5.1 样本划分 将收集的4种参按3:1比例随机划分为训练集和验证集,训练集用于建立4种参分类判别





注:A为 正交偏最小二乘判别分析(OPLS-DA)得分图;B为 OPLS-DA 模型置换检验图;C为 变量重要性投影(VIP)值得分图。

图 2 OPLS-DA 结果



注:a为 林下山参样品,b为 园参样品,c为 红参样品,d为 西洋参样品;数字分别对应表 2 的化合物序号。

图 3 差异性成分相对含量变化趋势

模型,验证集仅用于模型的验证,不参与模型建立,具体划分结果见表 3。

表 3 4 种参样本划分结果

参品	校正集	验证集
林下山参	18	6
园参	18	6
红参	12	3
西洋参	12	4

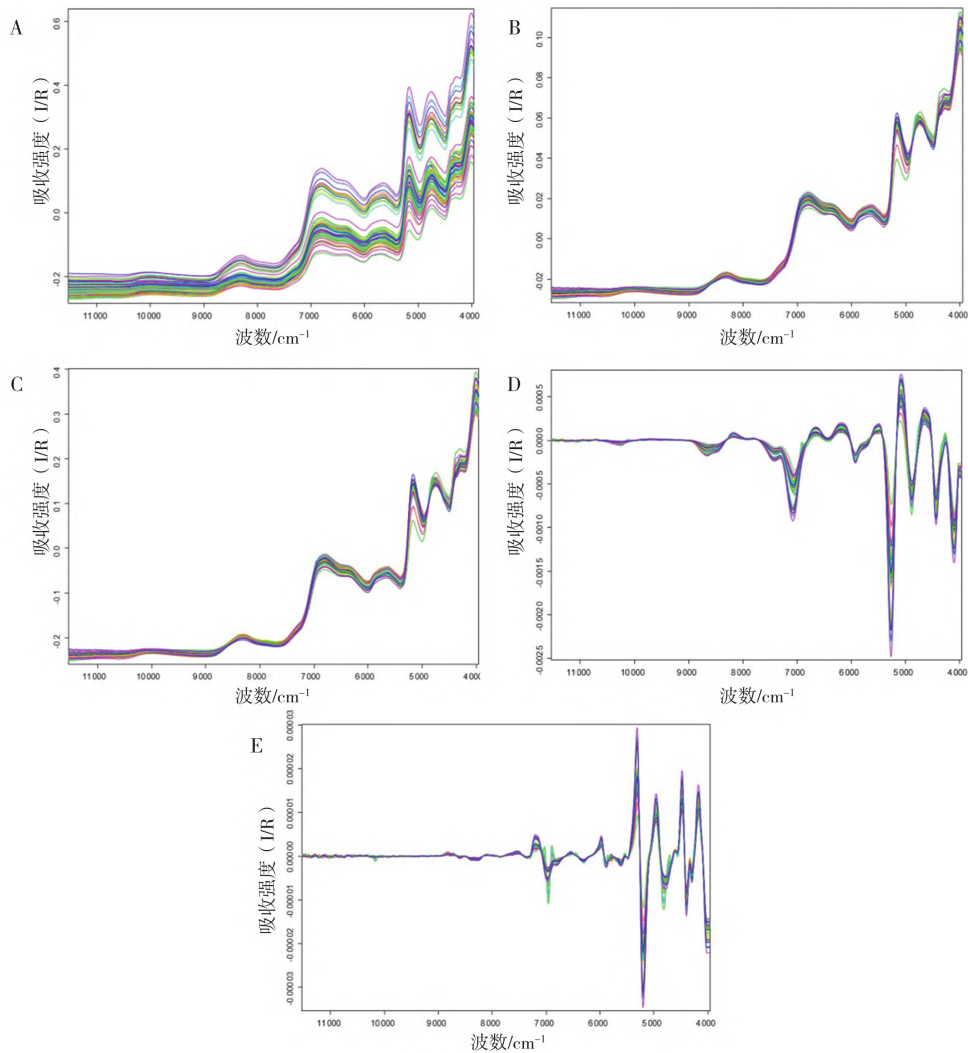
3.5.2 光谱预处理 图 4-A 为 4 种参粉末样品 3 次测量平均后的原始光谱图,可见谱线趋势走向一致,谱线重叠,说明 4 种参具有相同或相似的组成成分。同时不难看出光谱中存在明显的基线漂移和背景干扰,原光谱数据很难实现 4 种参的判别分析,需寻找合适的光谱预处理方法以消除 NIRS 数据中一些不相关的信息和噪声,增强不同样本之间的细微差异<sup>[39]</sup>。通常求导可消除粒子分布不均以及粒子性状不规则而产生的基线漂移及散射现象;多元散射校正(MSC)可消除基线平移及偏移情况。<sup>[40]</sup>分别对图 4-A 的原始光谱进行标准正态

变换变量(SNV)、多元散射校正、一阶导数、二阶导数光谱预处理,其光谱预处理图见图 4-B ~ 图 4-E。

3.5.3 基于光谱预处理的 4 种参品 OPLS-DA 本研究将 4 种参的原始光谱和经 SNV、MSC、一阶导数和二阶导数预处理后的 NIRS 基于 OPLS-DA 进行有监督的模式识别分析,结果如图 5 所示。由图可知,经二阶导数处理后的 NIRS 数据获得的 OPLS-DA 结果最好,4 种参各自聚为一类且可明显区分开,其他光谱 OPLS-DA 结果均有不同程度的重叠,因此本实验选二阶导数作为光谱预处理方法。

为验证经二阶导数预处理光谱建模的可行性,将 4 种参的验证集带入模型,结果见图 6-A 和表 4。各验证集样本分别落入对应参品区域,表明 NIRS 结合 OPLS-DA 判别模型能将 4 种参粉末区分,其校正集和验证集正确识别率均达到了 100%,该模型的 R<sup>2</sup>X、R<sup>2</sup>Y 和 Q<sup>2</sup> 分别为 0.748、0.953 和 0.798,均>0.5,表明该模型具有良好的稳定性和预测性。同时,为避免模型出现过拟合现象,对该模型进行 200 置换检验,结果如图 6-





注:A为原始光谱;B为标准正态变换变量;C为多元散射校正;D为一阶导数;E为二阶导数。

图4 4种参原始光谱和预处理光谱图

B所示,结果表明该模型可行,可用于4种参粉末快速无损鉴别。

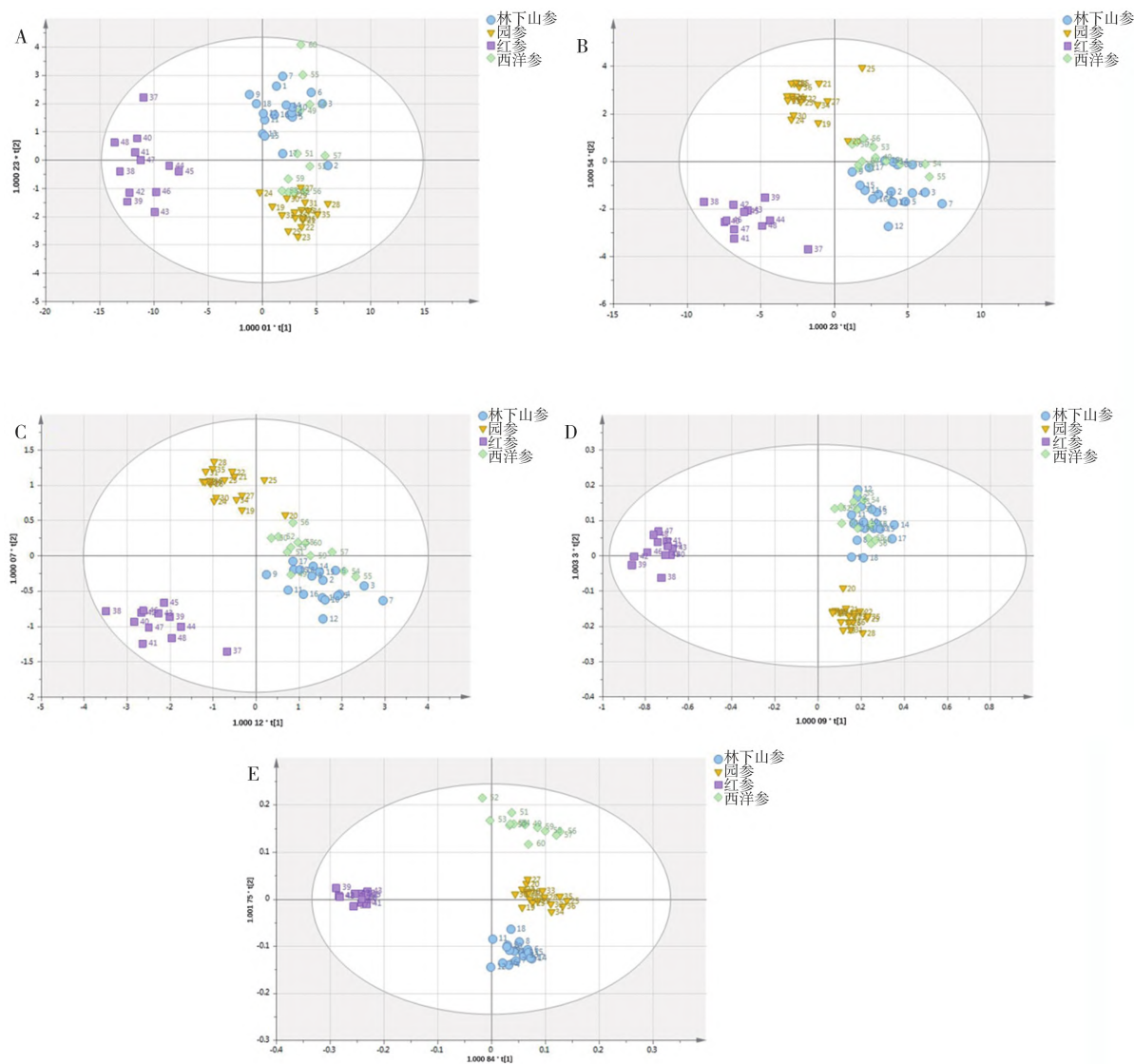
表4 经二阶导数预处理的正交偏最小二乘判别分析模型对4种参分类识别结果

样品名称	校正集		验证集	
	识别数	识别正确率/%	识别数	识别正确率/%
林下山参	18	100	6	100
园参	18	100	6	100
红参	12	100	3	100
西洋参	12	100	4	100

#### 4 讨论

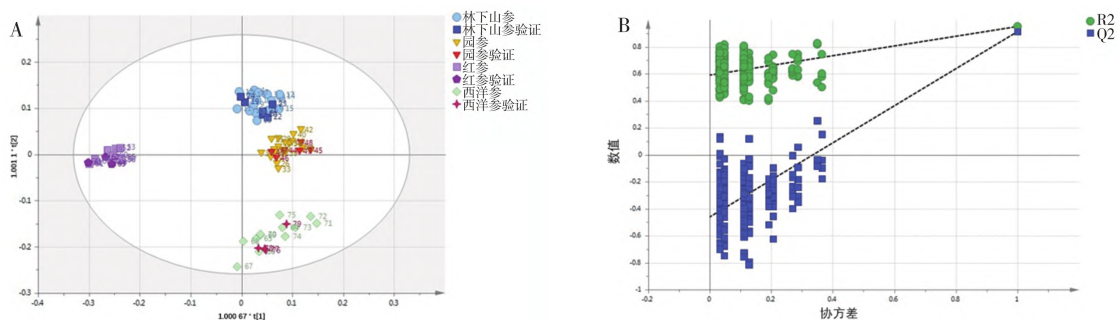
本研究综合了UPLC-Q-TOF-MS与NIRS技术结合化学计量学方法,首次实现了林下山参、园参、红参与西洋参差异性成分的快速鉴别与粉末的无损鉴别。其

中NIRS技术作为一种新兴科学技术,在对名贵药材的鉴别上具有不破坏样本等优势。UPLC-Q-TOF-MS技术结合化学计量学方法通过对4种参皂苷类成分进行鉴别,准确度高,找出的18种差异性成分,可为4种参的药效机制研究、质量属性研究、质量评价与控制的关键性质量标志物研究提供参考。NIRS技术结合OPLS-DA可实现4种参粉末的快速无损鉴别,经二阶导数处理的光谱,可显著提高鉴别率。该方法具有快速、无损、简便等优势,可为企业实际真伪鉴别应用提供稳定可靠的技术支持。在未来研究中,可对4种参的主要差异性成分进行NIRS定量分析,以进一步挖掘造成4种参质量差异的理论依据,同时可对主要差异性成分进行药效学验证,以进一步评价4种参在临床应用上的区别。



注:A为原始光谱;B为标准正态变换变量;C为多元散射校正;D为一阶导数;E为二阶导数。

图5 4种参原始光谱和经预处理后的近红外光谱正交偏最小二乘判别分析(OPLS-DA)



注:A为正交偏最小二乘判别分析(OPLS-DA)模型验证结果;B为OPLS-DA模型置换检验结果。

图6 二阶导数处理后 OPLS-DA 模型检验结果

参考文献:

[ 1 ] 李萌萌, 王一凯, 盛艳华, 等. UPLC-QTOF-MS非靶向代谢组学技术在人参和西洋参药性差异作用机制研究中的应用[J]. 中国中药杂志, 2021, 46(22): 5930-5935.  
 [ 2 ] 张锡纯. 医学衷中参西录[M]. 太原:山西科学技术出版社, 2009.  
 [ 3 ] XU H L, CHEN G H, WU Y T, et al. Ginsenoside Ro, an oleanolic saponin of *Panax ginseng*, exerts anti-inflammatory effect by direct

inhibiting toll like receptor 4 signaling pathway [J]. J Ginseng Res, 2022, 46(1): 156-166.  
 [ 4 ] SUN J, YU X, HUANG H, et al. Ginsenoside Rb3 protects cardiomyocytes against hypoxia/reoxygenation injury via activating the antioxidation signaling pathway of PERK/Nrf2/HMOX1 [J]. Biomed Pharmacother, 2019, 109: 254-261.  
 [ 5 ] YU S, XIA H, GUO Y, et al. Ginsenoside Rb1 retards aging process

- by regulating cell cycle, apoptotic pathway and metabolism of aging mice[J]. *J Ethnopharmacol*, 2020, 255: 112746.
- [6] WANG H, ZHENG Y, SUN Q, et al. Ginsenosides emerging as both bifunctional drugs and nanocarriers for enhanced antitumor therapies [J]. *J Nanobiotechnology*, 2021, 19(1): 322.
- [7] QIAO J, ZHAO Y, LIU Y, et al. Neuroprotective effect of Ginsenoside Re against neurotoxin-induced Parkinson's disease models via induction of Nrf2[J]. *Mol Med Rep*, 2022, 25(6): 215.
- [8] HU J, ZHANG L, FU F. Cardioprotective effect of ginsenoside Rb1 via regulating metabolomics profiling and AMP-activated protein kinase-dependent mitophagy [J]. *J Ginseng Res*, 2022, 46(2): 255-265.
- [9] 于京华, 岳喜典. 人參的保健功能及其在食品中的应用[J]. *食品研究与开发*, 2021, 42(21): 218-224.
- [10] 周雨枫. 近红外光谱法应用于三七质量评价[D]. 天津: 天津医科大学, 2019.
- [11] 沈紫薇. 近红外光谱在阿胶、汽油、葡萄糖结晶分析中的应用研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2020.
- [12] 梁光月. 近红外分析技术在食品检测中的应用进展[J]. *现代食品*, 2019, 25(18): 46-48.
- [13] 王家俊, 杨家红, 邵学广. 烟草近红外光谱分析网络化及其应用进展[J]. *分析测试学报*, 2020, 39(10): 1218-1224.
- [14] 黄亚伟, 王加华, 韩东海, 等. 近红外光谱测定人参与西洋参的主要皂苷总量[J]. *分析化学*, 2011, 39(3): 377-381.
- [15] 黄亚伟, 王加华, 李晓云, 等. 基于近红外光谱的人参与西洋参的快速鉴别研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2010, 30(11): 2954-2957.
- [16] 刘荔荔, 邢旺兴, 贾暖, 等. 近红外漫反射光谱法测定西洋参中人参的掺入量[J]. *中国中药杂志*, 2003, 28(2): 87-88.
- [17] 李乐, 谭璐, 王彩霞, 等. 超高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱法鉴定西洋参果梗化学成分[J]. *应用化学*, 2021, 38(3): 256-270.
- [18] 王若柳, 王海强, 范晓辉, 等. LC-Q-TOF-MS 和 LC-IT-MS 分析参麦注射液中化学成分[J]. *中国中药杂志*, 2020, 45(3): 555-564.
- [19] 李乐乐. 应用植物代谢组学方法研究不同人参制品的化学成分差异[D]. 长春: 长春中医药大学, 2020.
- [20] 史大臻, 赖思含, 刘俊彤, 等. UPLC-Q/TOF-MS 结合 UNIFI 库快速分析西洋参茎叶三醇皂苷[J]. *特产研究*, 2021, 43(4): 72-81.
- [21] CHAN T W, BUT P P, CHENG S W, et al. Differentiation and authentication of Panax ginseng, Panax quinquefolius, and ginseng products by using HPLC/MS [J]. *Anal Chem*, 2000, 72(6): 1281-1287.
- [22] LI F, CHENG T F, DONG X, et al. Global analysis of chemical constituents in Shengmai injection using high performance liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry [J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2016, 117: 61-72.
- [23] QIU S, YANG W Z, SHI X J, et al. A green protocol for efficient discovery of novel natural compounds: characterization of new ginsenosides from the stems and leaves of Panax ginseng as a case study [J]. *Anal Chim Acta*, 2015, 893: 65-76.
- [24] 李浩然, 董萍萍, 李华健, 等. 基于 UHPLC-Q-Exactive Orbitrap MS/MS 快速分析开心散物质基准中的化学成分[J]. *中国中药杂志*, 2022, 47(4): 938-950.
- [25] 张凡, 张诗雯, 李金昱, 等. UPLC-QTOF-MS 结合主成分分析法考察生晒参与红参的化学成分差异[J]. *中华中医药学刊*, 2022, 40(2): 75-81.
- [26] 李珂珂, 杨秀伟. 人參茎叶化学成分的研究进展[J]. *中国现代中药*, 2012, 14(1): 47-50.
- [27] WU F, SUN H, WEI W, et al. Rapid and global detection and characterization of the constituents in ShengMai San by ultra-performance liquid chromatography-high-definition mass spectrometry [J]. *J Sep Sci*, 2011, 34(22): 3194-3199.
- [28] 刘燕, 聂黎行, 陈方军, 等. 高分离度快速液相色谱-离子阱质谱分析参麦注射液化学成分[J]. *药物分析杂志*, 2011, 31(9): 1672-1677.
- [29] LI Z, XIAO S, AI N, et al. Derivative multiple reaction monitoring and single herb calibration approach for multiple components quantification of traditional Chinese medicine analogous formulae [J]. *J Chromatogr A*, 2015, 1376: 126-142.
- [30] 肖盛元, 罗国安. 红参加工过程中人參皂苷化学反应 HPLC/MS/MS 研究[J]. *中草药*, 2005, 36(1): 40-43.
- [31] LI Y F, QU H B, CHENG Y Y. Identification of major constituents in the traditional Chinese medicine "QI-SHEN-YI-QI" dropping pill by high-performance liquid chromatography coupled with diode array detection-electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2008, 47(2): 407-412.
- [32] 王玉方, 金春爱, 赵卉, 等. UPLC-ESI-MS/MS 法测定人參、红参和西洋参中多种皂苷含量[J]. *特产研究*, 2019, 41(3): 58-66.
- [33] 张也, 伍红年, 雷雅婷, 等. UPLC-Q-TOF/MS 结合镜像对比分析竹节参炮制前后成分变化[J]. *湖南中医药大学学报*, 2021, 41(11): 1689-1697.
- [34] ZHANG X J, QIU J F, GUO L P, et al. Discrimination of multi-origin Chinese herbal medicines using gas chromatography-mass spectrometry-based fatty acid profiling [J]. *Molecules*, 2013, 18(12): 15329-15343.
- [35] ARROYO-MANZANARES N, GARCÍA-NICOLÁS M, CASTELL A, et al. Untargeted headspace gas chromatography - Ion mobility spectrometry analysis for detection of adulterated honey [J]. *Talanta*, 2019, 205: 120123.
- [36] 吕渭升, 位翠杰, 潘晓君, 等. UPLC-MS/MS 法分析旋覆花蜜炙后化学成分的变化[J]. *中国药房*, 2021, 32(20): 2478-2484.
- [37] THÉVENOT E A, ROUX A, XU Y, et al. Analysis of the human adult urinary metabolome variations with age, body mass index, and gender by implementing a comprehensive workflow for univariate and OPLS statistical analyses [J]. *J Proteome Res*, 2015, 14(8): 3322-3335.
- [38] 左甜甜. 人參、红参系统物质基础与炮制介导的整体化学转化研究[D]. 天津: 天津中医药大学, 2020.
- [39] GAUTAM R, VANGA S, ARIESE F, et al. Review of multidimensional data processing approaches for Raman and infrared spectroscopy [J]. *EPJ Tech Instrum*, 2015, 2(1): 1-38.
- [40] 易媛. 近红外光谱结合化学计量学快速评价茯苓质量的研究[D]. 广州: 广东药科大学, 2021.

编辑: 季春来

收稿日期: 2022-07-01