中图分类号：R917；R927　　文献标志码：A　　文章编号：1006－4931(2025)10－0049－07
doi:10.3969/j.issn.1006－4931.2025.10.011

指纹图谱、含量测定及化学模式识别评价三七不同部位的质量*

李秋叶，伏孟瑜，刘代涛，梁光会

（云南省文山壮族苗族自治州检验检测认证院，云南 文山　663099）

摘要：目的　建立三七根茎、主根、支根、须根的高效液相色谱（HPLC）指纹图谱，并综合评价药材质量。**方法**　采用 HPLC 法测定药材样品中三七皂苷 R_1 及人参皂苷 Rg_1、Re、Rb_1、Rd 的含量，色谱柱为 Waters Symmetry C_{18} 柱（250 mm×4.6 mm，5 μm），流动相为乙腈-水（梯度洗脱），流速为 1.2 mL/min，检测波长为 203 nm，柱温为 25 ℃，进样量为 10 μL。采用中药色谱指纹图谱相似度评价系统生成 HPLC 指纹图谱，确定共有峰并计算相似度；结合聚类分析（CA）、主成分分析（PCA）和正交偏最小二乘法-判别分析（OPLS-DA）对药材不同部位进行化学模式识别。**结果**　三七皂苷 R_1 及人参皂苷 Rg_1、Re、Rb_1、Rd 质量浓度分别在 40.74～814.80 μg/mL、144.72～2 894.40 μg/mL、20.08～401.60 μg/mL、122.56～2 451.20 μg/mL、15.60～312.00 μg/mL 范围内与峰面积线性关系良好（$r>0.999\ 7$）；精密度、稳定性、重复性试验结果的 *RSD* 均小于 2.0%。三七根茎、主根、支根、须根中 5 种皂苷总含量分别为 13.01%～17.17%、8.34%～12.40%、6.97%～10.49%、3.53%～8.65%。从上述三七 4 个部位的 HPLC 指纹图谱中分别确定了 14，13，13，13 个共有峰，其中峰 9 为根茎特有峰。三七不同部位相似度均大于 0.97；CA 和 PCA 仅能区分根茎与其他部位，而 OPLS-DA 可进一步细分不同部位，并筛选出 6 个差异性标志成分。**结论**　该研究建立的 HPLC 指纹图谱结合多变量分析法可有效区分三七不同部位，并为质量评价提供依据。

关键词：三七；高效液相色谱法；指纹图谱；含量测定；化学模式识别；质量评价

Quality Evaluation of Different Parts of *Panax notoginseng* by Fingerprint, Content Determination and Chemical Pattern Recognition

LI Qiuye, FU Mengyu, LIU Daitao, LIANG Guanghui

(Wenshan Institute of Inspection, Testing and Certification, Wenshan, Yunnan, China　663099)

Abstract: Objective　To establish the high performance liquid chromatography (HPLC) fingerprint chromatogram of the rhizome, main root, branch root, and fibrous root of *Panax notoginseng*, and comprehensively evaluate the quality of the medicinal material. **Methods**　HPLC was used to determine the contents of notoginsenoside R_1, and ginsenosides Rg_1, Re, Rb_1, and Rd in the herbal samples. The chromatographic column was Waters Symmetry C_{18} column (250 mm × 4.6 mm, 5 μm), the mobile phase was acetonitrile - water (gradient elution), the flow rate was 1.2 mL/min, the detection wavelength was 203 nm, the column temperature was 25 °C, and the injection volume was 10 μL. The similarity evalution system of chromatographic fingerprint of traditional Chinese medicine was used to generate HPLC fingerprint, identify common peaks and calculate similarity values. Cluster analysis (CA), principal component analysis (PCA), and orthogonal partial least squares discriminant analysis (OPLS-DA) were used to perform chemical pattern recognition of different parts of *Panax notoginseng*. **Results**　The linear ranges of concentrations of notoginsenoside R_1 and ginsenosides Rg_1, Re, Rb_1, and Rd were in the range of 40.74-814.80 μg/mL, 144.72-2 894.40 μg/mL, 20.08-401.60 μg/mL, 122.56-2 451.20 μg/mL, and 15.60-312.00 μg/mL ($r>0.999\ 7$). The *RSD*s of precis ion, stability, and repeatability tests were all lower than 2%. The total content of the five saponins in the rhizome, main root, branch root, and fibrous root was 13.01%-17.17%, 8.34%-12.40%, 6.97%-10.49%, and 3.53%-8.65%, respectively. A total of 14, 13, 13, and 13 common peaks were identified from the HPLC fingerprints of the rhizome, main root, branch root, and fibrous root,

*基金项目：云南省科技计划项目[202005AF150076]。

第一作者：李秋叶，女，硕士，主管药师，研究方向为中药质量控制，(电子信箱)lqyb613@163.com。

[27] DODDS-ASHLEY E. Management of drug and food interactions with azole antifungal agents in transplant recipients[J]. Pharmacotherapy, 2010, 30(8): 842-854.

[28] ZHAO YC, XIAO CL, HOU JJ, et al. The Effect of Voriconazole on Tacrolimus in Kidney Transplantation Recipients: A Real-World Study[J]. Pharmaceutics, 2022, 14(12): 2739.

[29] PILETTA-ZANIN A, DE MUL A, ROCK N, et al. Case Report: Low Hematocrit Leading to Tacrolimus Toxicity[J]. Frontiers in Pharmacology, 2021, 12: 717148.

[30] 何　强，师　磊，吴金良. 胱抑素 C、尿微量总蛋白及肌酐诊断妊娠期糖尿病早期肾损害的价值[J]. 中国妇幼保健，2019，34(11)：2472-2474.

[31] RADI ZA. Immunopathogenesis of Acute Kidney Injury. Toxicol Pathol[J]. Toxicologic pathology, 2018, 46(8): 930-943.

（收稿日期：2024-10-30；修回日期：2025-01-24）

respectively, and peak 9 was a unique peak of rhizome. The similarity values of different parts of *Panax notoginseng* were all above 0.97. CA and PCA could only distinguish the rhizome from other parts, while OPLS - DA further classified different parts and identified six differential marker components. **Conclusion** The HPLC fingerprint chromatogram method combined with multivariate analysis can effectively distinguish different parts of *Panax notoginseng* and provide a basis for quality evaluation.

Key words: *Panax notoginseng*; high performance liquid chromatography; fingerprint chromatogram; content determination; chemical pattern recognition; quality evaluation

三七为五加科植物三七 *Panax notoginseng*（Burk.）F. H. Chen的干燥根和根茎[1]，始载于《本草品汇精要》，在我国已有400余年的栽培及药用历史[2]，具有双向调节作用[3-4]。《中国药典》2000年版及以前的版本均记载三七入药部位为干燥根（即主根及支根），2005年版起新增根茎列入药用部位。相关文献报道，三七的根与根茎中皂苷种类及含量存在差异[5-11]，止血活血等药理活性强度也不相同。此外，须根虽仅收录于《云南省中药材标准》[12]，但其潜在的药理价值也备受关注[13]。2020年云南省卫生健康委发布了三七须根的食品安全地方标准[14]，将三七须根列入食品类别。为合理利用三七资源，本研究中通过建立高效液相色谱（HPLC）指纹图谱，进行活性成分含量测定，并结合聚类分析（CA）、主成分分析（PCA）和正交偏最小二乘法 - 判别分析（OPLS - DA）方法，对不同部位（根茎、主根、支根、须根）15批三七药材进行质量评价，以期为三七不同部位精准开发提供依据。现报道如下。

1 仪器与试药

1.1 仪器

U3000型高效液相色谱仪，配紫外检测器（美国Thermo Fisher Scientific公司）；MS205DU型电子分析天平（梅特勒托利多科技有限公司，精度为0.01 mg）；XM-TD-4000型电热恒温水浴锅（泰州市商华仪表有限公司）。

1.2 试药

对照品人参皂苷 Rg_1（批号为110703 - 202034，含量94.0%），人参皂苷 Rb_1（批号为110704 - 202028，含量93.1%），人参皂苷Re（批号为110754 - 202129，含量96.0%），人参皂苷Rd（批号为111818 - 202104，含量97.3%），三七皂苷 R_1（批号为110745 - 201921，含量90.4%），均购于中国食品药品检定研究院；乙腈、甲醇均为色谱纯，其余试剂均为分析纯，水为超纯水。3年生栽培品三七药材15批（编号S1 - S15，2021年11月至2022年1月采自云南省15个不同种植基地），均按三七生产习惯进行清洗，分拣出根茎、主根、支根、须根，晾晒干燥粉碎后，最终得所需药材样品（见表1）。所得三七药材及不同药用部位样品均经由文山州检验检测认证院闫倩玲主任中药师鉴定为正品。

表1 三七样品信息

Tab. 1 Sample information of *Panax notoginseng*

编号	产地	采收时间	编号			
S1	马关县	2021-11	S1-A	S1-B	S1-C	S1-D
S2	广南县	2021-11	S2-A	S2-B	S2-C	S2-D
S3	蒙自市	2021-11	S3-A	S3-B	S3-C	S3-D
S4	屏边县	2021-11	S4-A	S4-B	S4-C	S4-D
S5	建水县	2021-11	S5-A	S5-B	S5-C	S5-D
S6	弥勒市	2021-11	S6-A	S6-B	S6-C	S6-D
S7	砚山县	2021-12	S7-A	S7-B	S7-C	S7-D
S8	石林县	2021-12	S8-A	S8-B	S8-C	S8-D
S9	丘北县	2021-12	S9-A	S9-B	S9-C	S9-D
S10	沾益区	2021-12	S10-A	S10-B	S10-C	S10-D
S11	文山市	2021-12	S11-A	S11-B	S11-C	S11-D
S12	墨江县	2022-01	S12-A	S12-B	S12-C	S12-D
S13	镇沅县	2022-01	S13-A	S13-B	S13-C	S13-D
S14	武定县	2022-01	S14-A	S14-B	S14-C	S14-D
S15	禄丰市	2022-01	S15-A	S15-B	S15-C	S15-D

注：A为根茎，B为主根，C为支根，D为须根。

Note: A indicates rhizome, B indicates main root, C indicates branch root, and D indicates fibrous root.

2 方法与结果

2.1 色谱条件

色谱柱：Waters Symmetry C_{18}柱（250 mm × 4.6 mm，5 μm）；流动相：乙腈（A）- 水（B），梯度洗脱（0 ~ 10 min时20%A，10 ~ 60 min时20%A → 75%A；流速：1.2 mL/min；检测波长：203 nm，柱温：25 ℃；进样量：10 μL。

2.2 溶液制备

分别取三七皂苷 R_1 及人参皂苷 Rg_1、Re、Rb_1、Rd适量，精密称定，用75%甲醇溶解，制成质量浓度分别为0.814 8，2.894 4，0.401 6，2.451 2，0.312 0 mg/mL的混合对照品溶液。取粉碎并过4号筛的药材样品0.6 g，精密称定，加75%甲醇50 mL，放置24 h，水浴回流保持微沸2 h，冷却，称定质量，加75%甲醇补足减失的质量，4 000 r/min离心10 min，取上清液，经0.22 μm微孔滤膜滤过，取续滤液，即得供试品溶液。

2.3 HPLC指纹图谱建立

2.3.1 *方法学考察*

精密度试验：取药材样品（编号S1 - B）适量，按2.2项下方法制备供试品溶液，按2.1项下色谱条件连续进样

测定6次，记录色谱图。以人参皂苷 Rb_1 为参照峰，计算各个共有峰的相对保留时间（RRT）及相对峰面积（RPA）。结果各共有峰的RRT及RPA的 *RSD* 分别小于1.5%及2.0%（$n=6$），表明方法精密度良好。

稳定性试验：取药材样品（编号S1－B）适量，按2.2项下方法制备供试品溶液，分别于室温放置0，3，6，12，18，24，48 h时按2.1项下色谱条件进样测定，记录色谱图。以人参皂苷 Rb_1 为参照峰，计算各共有峰的RRT及RPA。结果各共有峰RRT及RPA的 *RSD* 均小于2.0%（$n=7$），表明供试品溶液室温放置48 h内基本稳定。

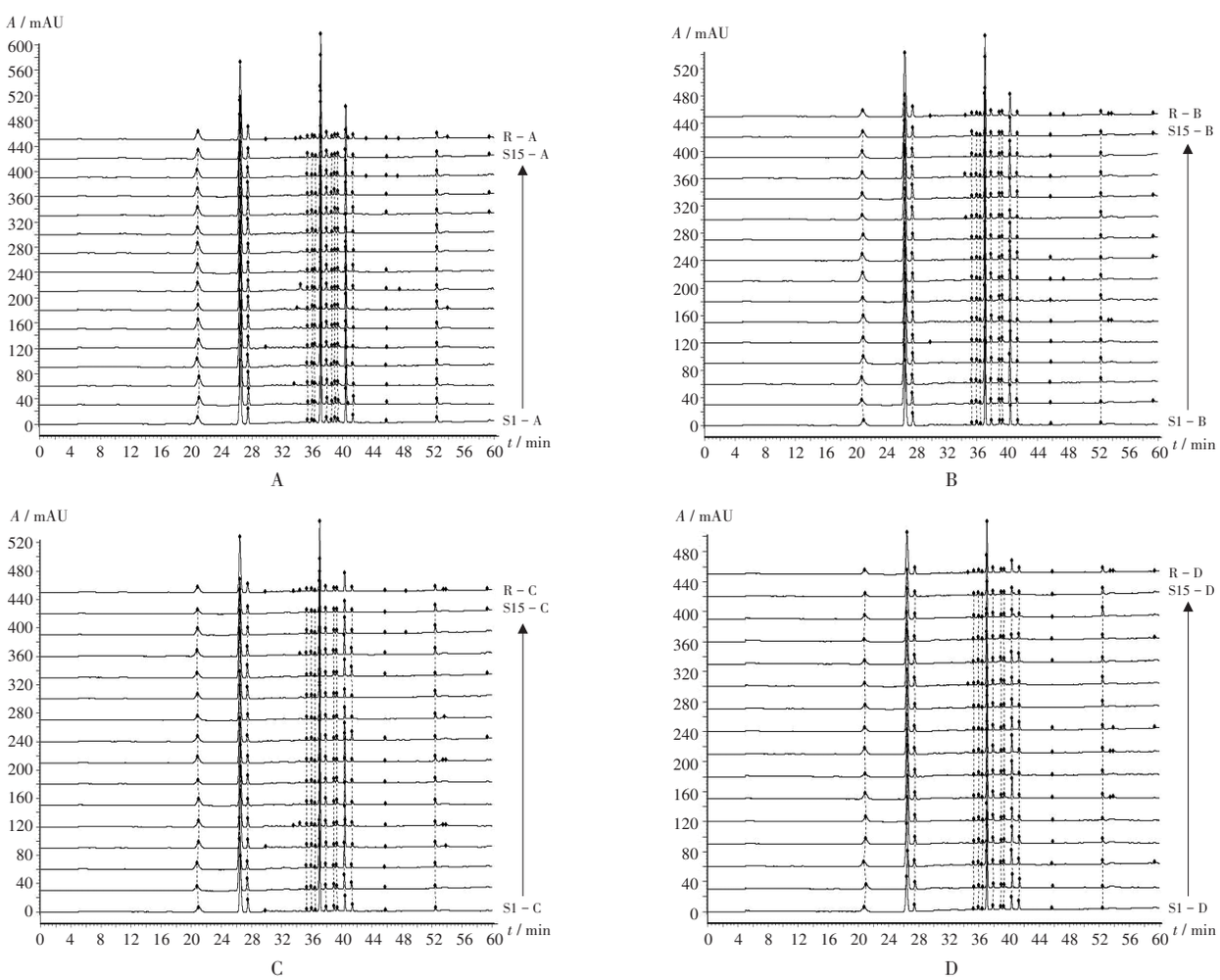
重复性试验：取药材样品（编号S1－B）适量，按2.2项下方法制备供试品溶液，共6份，按2.1项下色谱条件进样测定，记录色谱图。以人参皂苷 Rb_1 为参照峰，计算各个共有峰的RRT及RPA。结果各共有峰RRT及RPA的 *RSD* 均小于2.0%（$n=6$），表明方法重复性较好。

2.3.2 指纹图谱建立及共有峰确定

取15批药材样品各适量，按2.2项下方法制备供试品溶液，按2.1项下色谱条件进样测定，同时以空白溶剂为空白对照，记录色谱图。将15批药材样品色谱图导入中药色谱指纹图谱相似度评价系统（2012A）软件，与空白对照色谱图相比，在保留时间0～5 min内，供试品色谱图中的色谱峰均为溶剂峰，且存在色谱峰分离度小于1、基线漂移的现象，故进行了溶剂峰0～5 min数据剪切。采用中位数法，时间窗宽度为0.2 min，多点校正并自动匹配，分别生成4种三七药材样品指纹图谱。经过对比筛选，标定根茎有14个特征峰，主根、支根、须根均有13个特征峰，9号峰为三七根茎特有色谱峰。叠加指纹图谱见图1、对照指纹图谱见图2。与混合对照品溶液图谱（图3）比较，可指认峰1为三七皂苷 R_1、峰2为人参皂苷 Rg_1、峰3为人参皂苷Re、峰7为人参皂苷 Rb_1、峰12为人参皂苷Rd。

2.3.3 相似度评价

以HPLC对照指纹图谱为参照图谱，计算15批不同部位三七指纹图谱与其相似度。结果，根茎、主根、支根、

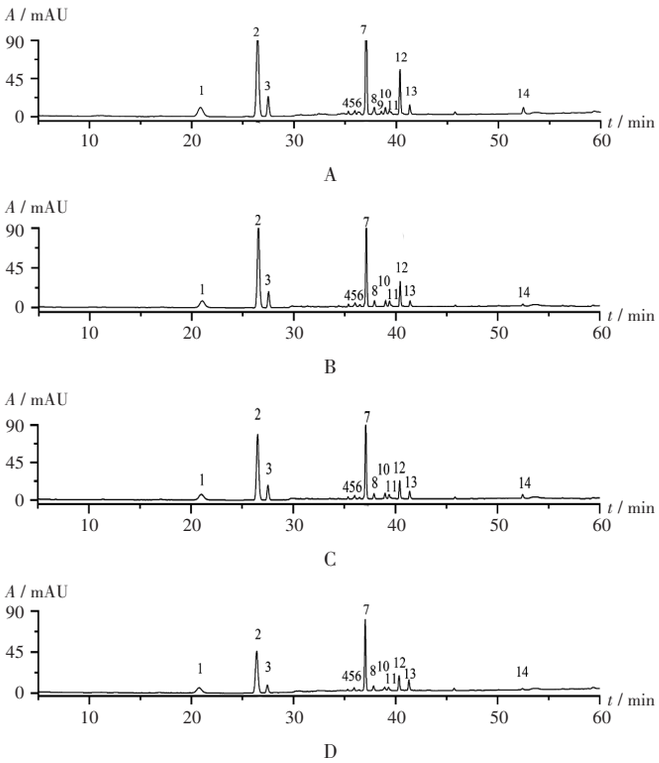


A. 根茎 B. 主根 C. 支根 D. 须根

图1 高效液相色谱叠加指纹图谱

A. Rhizome B. Main root C. Branch root D. Fibrous root

Fig. 1 HPLC superimposed fingerprint chromatograms



1. 三七皂苷 R_1 2. 人参皂苷 Rg_1 3. 人参皂苷 Re 7. 人参皂苷 Rb_1 12. 人参皂苷 Rd

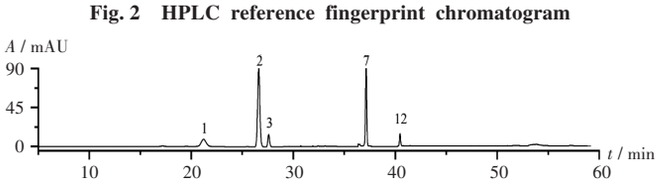
A. 根茎 B. 主根 C. 支根 D. 须根

图2 高效液相色谱对照指纹图谱

1. Notoginsenoside R_1 2. Ginsenoside Rg_1 3. Ginsenoside Re 7. Ginsenoside Rb_1 12. Ginsenoside Rd

A. Rhizome B. Main root C. Branch root D. Fibrous root

Fig. 2 HPLC reference fingerprint chromatogram



1. 三七皂苷 R_1 2. 人参皂苷 Rg_1 3. 人参皂苷 Re 7. 人参皂苷 Rb_1 12. 人参皂苷 Rd

图3 混合对照品溶液高效液相色谱

1. Notoginsenoside R_1 2. Ginsenoside Rg_1 3. Ginsenoside Re 7. Ginsenoside Rb_1 12. Ginsenoside Rd

Fig. 3 HPLC chromatogram of mixed reference solution

须根与对照品的相似度分别为0.987～0.999、0.981～0.999、0.983～0.999、0.978～0.998，均大于0.97。

2.4 含量测定

2.4.1 方法学考察

线性关系考察：分别精密量取2.2项下混合对照品溶液0.2，1.0，1.5，2.0，2.5，5.0，10.0 mL，置10 mL容量瓶中，加75%甲醇定容，摇匀，制成系列混合对照品溶液。精密量取10 μL，按2.1项下色谱条件进样测定，记录峰面积。以待测成分质量浓度（X，μg/mL）为横坐标、峰面积（Y）为纵坐标进行线性回归。结果见表2。

表2 线性关系考察结果

Tab. 2 Results of the linear relation test

待测成分	回归方程	r	线性范围（μg/mL）
三七皂苷 R_1	$Y_1 = 0.036\,57\,X_1 + 0.281\,6$	0.999 8	40.74～814.80
人参皂苷 Rg_1	$Y_2 = 0.049\,89\,X_2 + 0.569\,3$	0.999 9	144.72～2 894.40
人参皂苷 Re	$Y_3 = 0.043\,36\,X_3 + 0.073\,1$	0.999 9	20.08～401.60
人参皂苷 Rb_1	$Y_4 = 0.035\,48\,X_4 + 0.513\,1$	0.999 9	122.56～2 451.20
人参皂苷 Rd	$Y_5 = 0.038\,38\,X_5 + 0.055\,7$	0.999 9	15.60～312.00

精密度试验：根据2.3.1项下精密度试验色谱数据，计算5种成分的峰面积。结果三七皂苷 R_1 及人参皂苷 Rg_1、Re、Rb_1、Rd 峰面积的 *RSD* 分别为0.25%，0.50%，0.70%，0.27%，0.22%（$n=6$），表明方法精密度良好。

稳定性试验：根据2.3.1项下稳定性试验色谱数据，计算5种成分的峰面积。结果三七皂苷 R_1 及人参皂苷 Rg_1、Re、Rb_1、Rd 峰面积的 *RSD* 分别为0.31%，0.83%，0.76%，0.30%，0.38%（$n=7$），表明供试品溶液室温放置48 h内基本稳定。

重复性试验：根据2.3.1项下重复性试验色谱数据，计算5种成分含量。结果三七皂苷 R_1 及人参皂苷 Rg_1、Re、Rb_1、Rd 含量的 *RSD* 分别为0.61%，0.87%，0.56%，0.32%，0.60%（$n=6$），表明方法重复性良好。

加样回收试验：取已知含量药材样品（编号S1－B）适量，共9份，分别加入2.2项下混合对照品溶液2.5，3.5，5.0 mL，按2.2项下方法制备供试品溶液，再按2.1项下色谱条件进样测定，记录峰面积并计算回收率。结果见表3。

2.4.2 含量测定

取15批药材样品各适量，分别按2.2项下方法制备供试品溶液，再按2.1项下色谱条件进样测定，平行3次，记录峰面积并计算样品含量。结果根茎、主根、支根、须根的总皂苷含量分别为13.01%～17.17%、8.34%～12.40%、6.97%～10.49%、3.53%～8.65%。15批药材样品的5种皂苷含量及总皂苷含量均为根茎＞主根＞支根＞须根，其中，编号S5药材样品的根茎、主根、支根和须根皂苷含量均衡，比值约为2.3∶1.7∶1.5∶1，编品S13药材样品的根茎、主根、支根和须根皂苷含量差异较大，比值约为4.7∶3.4∶2.9∶1。详见表4。采用SPSS 20.0统计学软件对其不同部位的单体皂苷及总皂苷含量进行单因素方差分析，结果表明，三七不同部位的单体皂苷及总皂苷含量均有显著差异（$P<0.05$）。

2.5 化学模式识别

CA[15]：以三七不同部位HPLC指纹图谱共有峰的峰面积为变量，采用SPSS 20.0统计学软件进行CA。将无峰9的主根、支根、须根的峰面积设置为0，将峰面积

表 3 加样回收试验结果（$n = 9$）

Tab. 3 Results of the recovery test ($n = 9$)

待测成分	取样量(g)	样品含量(mg)	加入量(mg)	测得量(mg)	回收率(%)	$\bar{X}$(%)	RSD(%)
三七皂苷 R_1	0.300 1	2.820 9	2.037 0	4.792 5	96.79		
	0.304 5	2.862 3	2.037 0	4.863 5	98.24		
	0.300 5	2.824 7	2.037 0	4.776 3	95.81		
	0.306 7	2.883 0	2.851 8	5.726 4	99.71		
	0.302 9	2.847 3	2.851 8	5.643 1	98.04	96.91	2.45
	0.305 4	2.870 8	2.851 8	5.730 1	100.26		
	0.307 8	2.893 3	4.074 0	6.742 8	94.49		
	0.305 7	2.873 6	4.074 0	6.804 5	96.49		
	0.303 3	2.851 0	4.074 0	6.610 4	92.28		
人参皂苷 Rg_1	0.300 1	11.944 0	7.236 0	19.179 7	100.00		
	0.304 5	12.119 1	7.236 0	19.307 9	99.35		
	0.300 5	11.959 9	7.236 0	18.996 3	97.24		
	0.306 7	12.206 7	10.130 4	22.443 9	101.06		
	0.302 9	12.055 4	10.130 4	22.126 4	99.41	98.09	2.66
	0.305 4	12.154 9	10.130 4	22.379 6	100.93		
	0.307 8	12.250 4	14.472 0	26.033 4	95.24		
	0.305 7	12.166 9	14.472 0	25.620 1	92.96		
	0.303 3	12.071 3	14.472 0	26.055 4	96.63		
人参皂苷 Re	0.300 1	2.100 7	1.004 0	3.105 6	100.09		
	0.304 5	2.131 5	1.004 0	3.133 2	99.77		
	0.300 5	2.103 5	1.004 0	3.134 2	102.66		
	0.306 7	2.146 9	1.405 6	3.524 5	98.01		
	0.302 9	2.120 3	1.405 6	3.470 2	96.04	99.86	1.91
	0.305 4	2.137 8	1.405 6	3.549 1	100.41		
	0.307 8	2.154 6	2.008 0	4.139 9	98.87		
	0.305 7	2.139 9	2.008 0	4.188 1	102.00		
	0.303 3	2.123 1	2.008 0	4.148 3	100.86		
人参皂苷 Rb_1	0.300 1	10.803 6	6.128 0	16.550 6	93.78		
	0.304 5	10.962 0	6.128 0	16.731 4	94.15		
	0.300 5	10.818 0	6.128 0	16.645 3	95.09		
	0.306 7	11.041 2	8.579 2	19.259 3	95.79		
	0.302 9	10.904 4	8.579 2	19.432 3	99.40	97.37	2.84
	0.305 4	10.994 4	8.579 2	19.564 3	99.89		
	0.307 8	11.080 8	12.256 0	23.342 8	100.05		
	0.305 7	11.005 2	12.256 0	23.478 4	101.77		
	0.303 3	10.918 8	12.256 0	22.733 4	96.40		
人参皂苷 Rd	0.300 1	2.460 8	0.780 0	3.227 8	98.33		
	0.304 5	2.496 9	0.780 0	3.325 1	106.18		
	0.300 5	2.464 1	0.780 0	3.267 4	102.99		
	0.306 7	2.514 9	1.092 0	3.680 4	106.73		
	0.302 9	2.483 8	1.092 0	3.549 2	97.56	102.27	2.88
	0.305 4	2.504 3	1.092 0	3.607 1	100.99		
	0.307 8	2.524 0	1.560 0	4.126 8	102.74		
	0.305 7	2.506 7	1.560 0	4.123 2	103.62		
	0.303 3	2.487 1	1.560 0	4.067 8	101.33		

表 4 三七不同部位的 5 种皂苷含量测定结果（%，$n = 3$）

Tab. 4 Content determination results of five saponins in different parts of *Panax notoginseng* (%, $n = 3$)

编号	三七皂苷 R_1	人参皂苷 Rg_1	Re	Rb_1	Rd	总量	编号	三七皂苷 R_1	人参皂苷 Rg_1	Re	Rb_1	Rd	总量	编号	三七皂苷 R_1	人参皂苷 Rg_1	Re	Rb_1	Rd	总量	编号	三七皂苷 R_1	人参皂苷 Rg_1	Re	Rb_1	Rd	总量
S1-A	1.47	4.75	1.01	6.11	1.69	15.03	S5-A	1.75	5.71	0.70	4.48	1.19	13.82	S9-A	1.93	5.51	0.67	4.47	1.43	14.00	S13-A	1.72	6.85	0.91	5.38	1.67	16.53
S1-B	0.94	3.98	0.70	3.60	0.82	10.04	S5-B	1.02	4.39	0.46	3.28	0.90	10.05	S9-B	1.19	3.97	0.43	2.67	0.77	9.02	S13-B	1.10	4.99	0.71	4.27	1.07	12.14
S1-C	0.84	3.45	0.69	3.21	0.65	8.84	S5-C	1.01	3.62	0.45	2.94	0.82	8.83	S9-C	0.87	3.49	0.36	2.41	0.71	7.84	S13-C	1.05	4.35	0.58	3.44	0.88	10.30
S1-D	0.75	2.15	0.36	2.57	0.51	6.33	S5-D	0.78	2.61	0.32	1.79	0.43	5.93	S9-D	0.68	2.62	0.32	1.86	0.48	5.95	S13-D	0.35	1.74	0.29	1.01	0.15	3.53
S2-A	1.51	4.82	1.01	6.17	1.75	15.26	S6-A	1.96	5.35	0.79	6.08	1.62	15.80	S10-A	2.16	4.67	0.62	4.41	1.16	13.01	S14-A	1.75	4.72	0.66	4.80	1.35	13.28
S2-B	0.95	3.94	0.69	3.56	0.81	9.95	S6-B	1.29	4.51	0.54	4.15	0.89	11.38	S10-B	1.03	3.37	0.39	2.86	0.69	8.34	S14-B	1.20	3.59	0.54	3.04	0.70	9.07
S2-C	0.83	3.37	0.67	3.14	0.63	8.65	S6-C	1.20	3.73	0.36	3.74	0.94	9.98	S10-C	0.82	3.08	0.32	2.25	0.50	6.97	S14-C	1.08	2.71	0.40	2.69	0.63	7.52
S2-D	0.75	2.15	0.36	2.57	0.51	6.33	S6-D	1.08	3.13	0.36	3.31	0.77	8.65	S10-D	0.71	2.32	0.26	1.65	0.29	5.23	S14-D	0.65	1.81	0.26	1.51	0.28	4.52
S3-A	1.89	5.82	0.86	5.66	1.75	15.98	S7-A	1.09	5.87	0.88	5.10	1.97	14.91	S11-A	1.48	6.72	1.00	5.67	0.89	15.76	S15-A	1.77	4.46	0.65	5.45	1.34	13.68
S3-B	1.38	4.23	0.58	4.81	1.41	12.40	S7-B	0.69	4.39	0.52	3.62	1.32	10.55	S11-B	0.86	4.92	0.72	3.64	0.32	10.46	S15-B	1.03	2.75	0.56	3.88	0.81	9.03
S3-C	1.19	3.51	0.46	4.19	1.14	10.49	S7-C	0.62	3.77	0.47	2.96	1.02	8.83	S11-C	0.89	4.55	0.66	3.26	0.35	9.71	S15-C	0.69	2.19	0.39	2.42	0.46	6.15
S3-D	0.88	2.70	0.37	2.79	0.61	7.34	S7-D	0.47	2.75	0.37	1.83	0.54	5.97	S11-D	0.58	3.39	0.47	2.23	0.26	6.94	S15-D	0.46	1.56	0.25	1.68	0.28	4.23
S4-A	1.91	5.85	0.86	5.76	1.75	16.13	S8-A	1.80	4.95	0.68	5.82	2.07	15.32	S12-A	1.60	7.15	1.13	5.77	1.52	17.17						
S4-B	1.35	4.17	0.57	4.74	1.33	12.16	S8-B	1.63	3.72	0.44	4.06	1.31	11.16	S12-B	1.00	5.33	0.86	4.01	0.85	12.05						
S4-C	1.16	3.48	0.46	4.18	1.14	10.42	S8-C	1.12	2.80	0.39	3.64	1.23	9.18	S12-C	0.90	4.40	0.72	2.99	0.69	9.70						
S4-D	0.87	2.73	0.36	2.78	0.62	7.35	S8-D	1.07	2.30	0.33	2.36	0.77	6.84	S12-D	0.60	3.15	0.50	2.24	0.41	6.89						

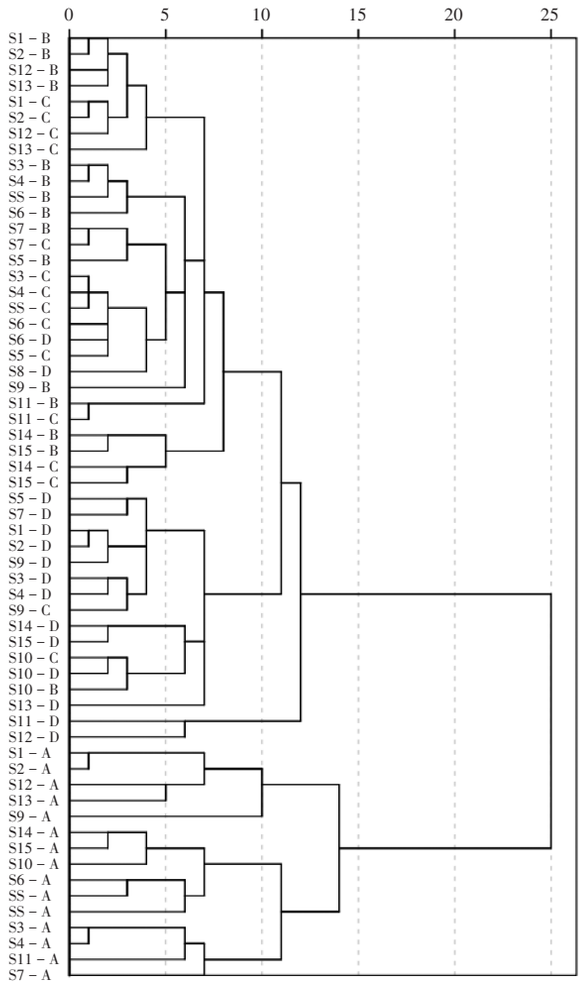


图 4　聚类树状图

Fig. 4　Cluster dendrogram

相对于取样量量化后，得到 60 × 14 阶数据矩阵，对数据进行标准化处理，采用组间连接法，以平方欧氏距离作为度量标准进行聚类（见图 4）。当类间距为 15 时，三七的根茎聚为一类，其他部位则聚为另一类，可见 CA 不能把三七的主根、支根及须根区分开，尤其是三七的主根与支根之间；当类间距为 10 时，大部分三七的主根和支根可聚为一类。

PCA[16-17]：采用 SIMCA 14.1 统计学软件进行无监督模式的 PCA，将上述 60 × 14 阶数据矩阵导入软件，采用单位方差缩放（UV）法对数据进行缩放，建立 PCA 模型，提取 2 个主成分，模型解释参数（R^2_X）为 0.699，预测参数（Q^2）为 0.505，二者均大于 0.5，表明所建模型稳定，可见根茎倾向于集中在右侧，而其他部位则集中在左侧，基本能把三七根茎与其他部位分开，但不能有效识别三七的主根、支根、须根，其中，根茎的离散程度偏大，推测可能与根茎中所含的化学成分含量差异较大有关。详见图 5。

OPLS – DA：采用 SIMCA 14.1 统计学软件，建立有分类监督模式的 OPLS – DA 模型，R^2_X 和 R^2_Y 分别为

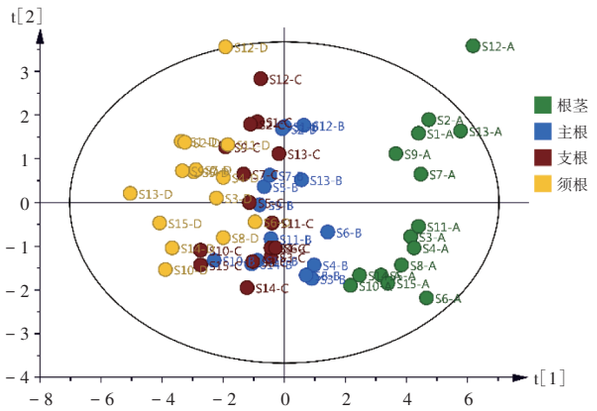


图 5　PCA 得分图

Fig. 5　PCA score plot

0.907、0.608，Q^2 为 0.504，表明建立的模型稳定。可见，三七不同部位各成分进一步聚集，实现了三七的根茎、主根、支根、须根的区分（见图 6）。采用置换检验（n = 200）对建立的 OPLS – DA 模型进行内部验证，检验参数 R^2 = (0.0, 0.080 3)，Q^2 = (– 0.36, 0.0)，最右侧的 R^2 和 Q^2 值均高于左边随机排列产生的 R^2 和 Q^2 值（见图 7）。所建模型不存在过度拟合，可有效分析三七不同部位质量差异。通过变量重要性投影值（VIP）对三七的根茎、主根、支根、须根差异标志物分析，以 VIP 值大于 1 为标准，筛选出 6 个共有峰（见图 8）。VIP 值大小依次为 4、9、14、6、8、7 号峰，其中 7 号峰为人参皂苷 Rg_1，表明上述成分是三七不同部位的差异标志性成分。

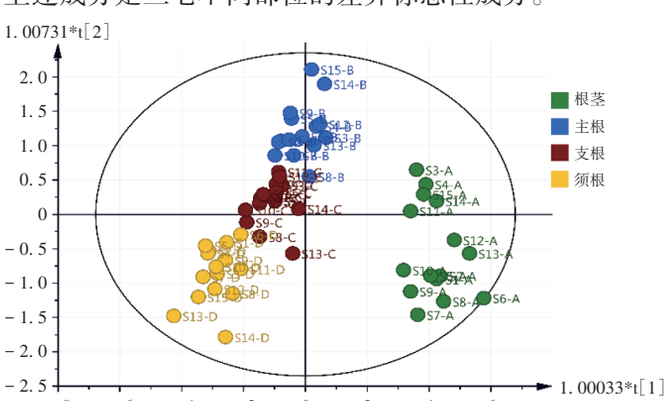


图 6　OPLS – DA 得分图

Fig. 6　OPLS – DA score plot

3　讨论

中药指纹图谱能全面反映中药的化学成分，是一种有效的中药定性分析方法[18]。本研究中选取了不同产地的 15 批三七药材，将每批药材样品的根茎、主根、支根、须根分拣后，再分别建立其指纹图谱，确定根茎有 14 个特征峰，主根、支根、须根均有 13 个特征峰，发现峰 9 为根茎特有，表明根茎与主根、支根、须根化学成分上存在差异。

2020 年版《中国药典（一部）》以三七皂苷 R_1 及人参

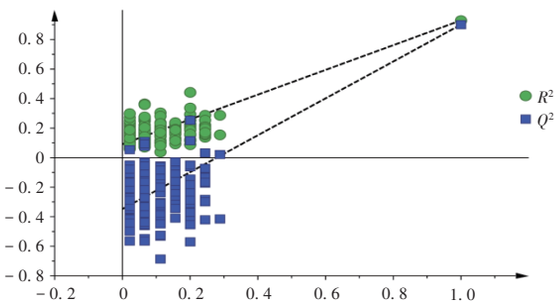


图 7　OPLS－DA 置换检验图

Fig. 7　Permutation test plot of the OPLS－DA model

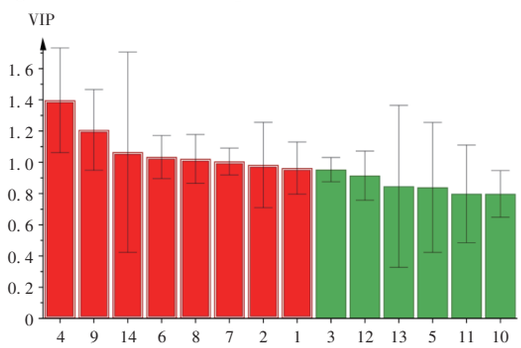


图 8　OPLS－DA 模型中共有峰的 VIP 值

Fig. 8　VIP values of common peaks in the OPLS－DA model

皂苷 Rg_1、Rb_1 的总含量不低于 5% 作为质控标准，照此标准，本研究中药材样品根茎、主根、支根均达标，须根中除了 S10、S13、S14 和 S15 外，其余均达标。现代药理学研究表明，皂苷类化合物是三七药材的主要活性成分[19－20]，为了更合理地利用三七资源，须根亦值得更多的关注。

指纹图谱结合 CA、PCA、OPLS－DA 等化学模式识别法，是目前评价中药材质量的有效分析方法，能反映药材样品中化学成分及含量的差异[21]。本研究中基于指纹图谱，进一步采用 CA、PCA、OPLS－DA 对三七不同部位进行分析。结果表明，CA 和 PCA 仅能实现根茎的聚类，主根、支根和须根则相互交叉；在聚类效果不理想的情况下，采用 OPLS－DA 对三七不同部位进一步聚类，能实现根茎、主根、支根和须根的有效区分，并筛选出峰 4、峰 6－峰 9、峰 14 可作为差异性标志成分，除指认峰 7 为人参皂苷 Rg_1 外，其余 5 个峰的指认将会在后续的工作中进一步完善。

综上所述，本研究中建立的三七根茎、主根、支根和须根的 HPLC 指纹图谱结合化学模式识法，可有效区分三七不同部位，并为相应质量评价技术依据。

参考文献

[1] 国家药典委员会．中华人民共和国药典(一部)[M]．北京：中国医药科技出版社，2020：12－13.

[2] 崔秀明，黄璐琦，郭兰萍，等．中国三七产业现状及发展对策[J]．中国中药杂志，2014，39(4)：553－557.

[3] 夏子怡，车晓青，李　文，等．基于双向调节药效的人参、西洋参和三七中药质量标志物研究[J]．世界中医药，2023，18(3)：125－128.

[4] 刘梦楠，杨晓燕，屈文佳，等．基于偏最小二乘判别分析建立熟三七粉的质量评价方法[J]．中草药，2019，50(21)：5319－5327.

[5] 周家明，陈雪娇，赵　爱，等．三七须(绒)根的化学成分研究[J]．特产研究，2020，42(3)：69－71.

[6] 张艳海．三七不同药用部位及制剂化学成分差异表征[D]．上海：上海中医药大学，2019.

[7] 崔翰明，张春光，林　海，等．HPLC 法测定三七不同药用部位中有效成分含量[J]．中药材，2009，32(12)：1810－1813.

[8] 李瑞婷，娄灯吉，姚星宇，等．HPLC 法同时测定 8 种三七样品中 5 种皂苷成分的含量[J]．安徽农业科学，2020，48(16)：184－187.

[9] 孟　哲，王丽君，黄　洋，等．中药三七不同药用部位的指纹图谱及模式识别研究[J]．中国药学杂志，2020，55(7)：504－509.

[10] XIONG Y, CHEN LJ, MAN JH, et al. Chemical and bioactive comparison of *Panax notoginseng* root and rhizome in raw and steamed forms [J]. Journal of Ginseng Research, 2019, 43: 385－393.

[11] YANG ZZ, ZHU JQ, ZHANG H, et al. Investigating chemical features of *Panax notoginseng* based on integrating HPLC fingerprinting and determination of multiconstituents by single standard[J]. Journal of Ginseng Research, 2018, 42: 334－342.

[12] 云南省食品药品监督管理局．云南省中药材标准(一册)[M]．昆明：云南科技出版社，2005：4－5.

[13] 徐静道，程馨缘，余晓玲，等．三七须(绒)根药用价值开发研讨探究[J]．云南中医中药杂志，2015，36(10)：86－88.

[14] DBS53/029－2020，云南省食品安全地方标准 三七须根[S].

[15] 熊　瑞，武　娟，张兴兴，等．基于化学计量学的重楼(加格略)生品和蒸制品饮片 HPLC 指纹图谱研究[J]．中草药，2022，53(18)：5663－5672.

[16] 王　梦，王梦婷，彭梅梅，等．基于 UPLC 特征图谱、多成分含量测定 结合化学计量学的不同基原郁金质量评价研究[J]．中国中药杂志，2022，47(11)：2964－2974.

[17] 周湘媛，陈万发，丁　青，等．基于 UPLC 指纹图谱和多成分定量评价不同产地升麻药材质量[J]．中草药，2022，53(17)：5497－5503.

[18] 王艳平，陈　菲，王小龙，等．基于指纹图谱和网络药理学的筋骨痛消液质量标志物预测[J]．中国药业，2023，32(23)：60－66.

[19] WANG T, GUO RX, ZHOU GH, et al. Traditional uses, botany, phytochemistry, pharmacology and toxicology of *Panax notoginseng* (Burk.) F. H. Chen: a review [J]. J Ethnopharmacol, 2016, 188: 234－258.

[20] 黄依丹，成嘉欣，石　颖，等．近五年三七化学成分、色谱分析、三七提取物和药理活性的研究进展[J]．中国中药杂志，2022，47(10)：2584－2596.

[21] 李惠峰，田凡玉，孟　霜，等．酒五味子的指纹图谱建立及化学模式识别分析[J]．中国药房，2021，32(24)：3008－3013.

(收稿日期：2024－02－19；修回日期：2024－11－07)