钩藤药材的特征图谱建立、化学模式识别分析及其与不同基原、混伪品的鉴别Δ

何雨晴[1,2,3,4*]，陈盛君[2,3,4#]，周海琴[2,3,4]，钱　润[2,3,4]，顾　超[2,3,4]，谢思梅[1,2,3,4]，文红梅[1]（1.南京中医药大学药学院，南京　210023；2.江阴天江药业有限公司技术中心，江苏 江阴　214434；3.江苏省中药配方颗粒制备与质量控制关键技术重点实验室，江苏 江阴　214434；4.江苏省中药配方颗粒工程技术中心，江苏 江阴　214434）

中图分类号　R917　　**文献标志码**　A　　**文章编号**　1001-0408（2024）05-0566-06
DOI　10.6039/j.issn.1001-0408.2024.05.10

摘　要　目的　建立不同产地钩藤药材超高效液相色谱（UPLC）特征图谱，并进行化学模式识别分析，同时对钩藤不同基原样品及其混伪品进行鉴别。**方法**　采用UPLC法建立43批不同产地钩藤药材的特征图谱，结合聚类分析及主成分分析对其进行质量分析，然后对钩藤不同基原样品及其混伪品进行鉴别。**结果**　建立了钩藤药材UPLC特征图谱，标定了13个共有峰，并指认峰2为儿茶素、峰3为绿原酸、峰4为隐绿原酸、峰7为异绿原酸B、峰8为异去氢钩藤碱、峰9为异钩藤碱、峰10为去氢钩藤碱、峰11为异绿原酸C、峰12为钩藤碱和峰13为喜果苷。通过聚类分析可将43批钩藤药材按照产地分为5类。进一步通过主成分分析发现，江西、湖南产钩藤药材主成分综合得分较高，为0.264～2.904分。通过特征图谱可将钩藤不同基原样品及其混伪品进行有效区分。**结论**　建立的UPLC特征图谱可用于钩藤药材的质量控制，且本研究发现江西、湖南产钩藤药材质量较优。

关键词　钩藤；超高液相色谱；不同基原；聚类分析；主成分分析；真伪鉴别

Establishment of specific chromatogram, chemical pattern recognition analysis and identification with different origins and counterfeit products of Uncariae Ramulus Cum Uncis

HE Yuqing[1,2,3,4], CHEN Shengjun[2,3,4], ZHOU Haiqin[2,3,4], QIAN Run[2,3,4], GU Chao[2,3,4], XIE Simei[1,2,3,4], WEN Hongmei[1]（1. School of Pharmacy, Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210023, China; 2. Jiangyin Tianjiang Pharmaceutical Co., Ltd. Technical Center, Jiangsu Jiangyin 214434, China; 3. Key Laboratory of Key Technologies for Preparation and Quality Control of Traditional Chinese Medicine Formula Granules in Jiangsu Province, Jiangsu Jiangyin 214434, China; 4. Jiangsu Provincial Traditional Chinese Medicine Formula Granule Engineering Technology Center, Jiangsu Jiangyin 214434, China）

ABSTRACT　OBJECTIVE To establish the ultra-high liquid chromatography (UPLC) characteristic spectrum of Uncariae Ramulus Cum Uncis from different producing areas, to conduct chemical pattern recognition analysis, and to identify the medicinal materials of their different origins and counterfeit products. **METHODS** UPLC method was adopted to establish the characteristic spectra of 43 batches of Uncariae Ramulus Cum Uncis from different origins; cluster analysis combined with principal component analysis were used to analyze their quality; Uncariae Ramulus Cum Uncis from different origins and counterfeit products were identified. **RESULTS** UPLC specific spectrum of Uncariae Ramulus Cum Uncis was established, and 13 common peaks were calibrated; peak 2 was identified as catechin, peak 3 as chlorogenic acid, peak 4 as cryptochlorogenic acid, peak 7 as isochlorogenic acid B, peak 8 as isodehydroguotenine, peak 9 as isooguotenine, peak 10 as dehydroguotenine, peak 11 as isochlorogenic acid C, peak 12 as goutenine, and peak 13 as camptothecin. Through cluster analysis, the medicinal materials of 43 batches of Uncariae Ramulus Cum Uncis could be divided into 5 categories according to their different origins. Further principal component analysis revealed that the principal component comprehensive scores of Uncariae Ramulus Cum Uncis produced in Jiangxi and Hunan were relatively high, ranging from 0.264 to 2.904. The specific chromatogram could effectively distinguish among the different origins and their counterfeit products of Uncariae Ramulus Cum Uncis. **CONCLUSIONS** The established UPLC specific chromatogram can be used for quality control of Uncariae Ramulus Cum Uncis, and the study found that the quality of Uncariae Ramulus Cum Uncis from Jiangxi and Hunan provinces is relatively good.

KEYWORDS　Uncariae Ramulus Cum Uncis; ultra-high liquid chromatography; different origins; cluster analysis; principal component analysis; authenticity identification

Δ**基金项目**　江苏省科技成果转化专项（No.BA2021018）

＊**第一作者**　硕士研究生。研究方向：中药制药技术与产品研发。E-mail：1367259523@qq.com

＃**通信作者**　主任药师，硕士生导师，博士。研究方向：中药配方颗粒及经典名方研究开发。E-mail：chensj@tianjiang.com

钩藤为茜草科钩藤属植物钩藤 *Uncaria rhynchophylla*（Miq.）Miq. ex Havil.、毛钩藤 *U. hirsute* Havil.、大叶钩藤 *U. macrophylla* Wall.、华钩藤 *U. sinensis*（Oliv.）Havil. 和无柄果钩藤（白钩藤）*U. sessilifructus* Roxb. 的干燥带钩茎枝，具有息风定惊、活血通经、清热平肝的功效[1]，其主要化学成分有生物碱类、黄酮类、三萜类、甾醇类、多酚类、挥发油类、糖苷类等[2]。钩藤主要分布于四川、江西、湖南、湖北、贵州、广西、云南等地。除2020年版《中国药典》（一部）收载的5种基原植物外[1]，钩藤属其他植物茎枝部位的性状与钩藤药材比较接近，常作为钩藤药材的混伪品混入钩藤中销售[3]。其中，攀茎钩藤 *U. scandens*（Sm.）Hutch. 多在广西、云南及四川等地代替钩藤药材使用[4]；候钩藤 *U. rhynchophylloides* F. C. How 多产自广东与广西，在民间有药用记载[4]，但国内有研究[5]认为候钩藤中生物碱类有效成分含量很低，不宜作为钩藤药材使用；北越钩藤 *U. homomalla* Miq. 的带钩茎枝在云南、广西等地常作为钩藤药材使用[6]，是壮族、瑶族常用药。

目前，在2020年版《中国药典》（一部）钩藤药材质量标准部分，对5种基原药材性状特征描述较为简单，仅规定了薄层定性鉴别以及水分、灰分、浸出物等检查指标，缺乏对功效关联的化学成分的全面质量控制，影响钩藤药材的疗效和用药安全。中药特征图谱是一种多指标的质量控制模式，可用于鉴别中药材的真伪，评价中药材质量的均一性和稳定性，从而全面、综合地反映和控制中药的质量[7]。本研究建立了钩藤药材的超高效液相色谱（UPLC）特征图谱，然后应用聚类分析（cluster analysis，CA）、主成分分析（principal component analysis，PCA）等化学计量学方法对不同产地钩藤药材进行质量评价，再在此基础上对不同基原钩藤及其混伪品进行鉴别，以期为钩藤药材的质量控制提供理论依据。

1 材料

1.1 主要仪器

Thermo Vanquish 型UPLC色谱仪购自赛默飞世尔科技（中国）有限公司；G6530 Accurate-Mass Q-TOF型质谱联用仪购自美国Agilent公司；ME204E型万分之一电子分析天平购自梅特勒-托利多仪器（上海）有限公司；AS165W型离心机购自亚速旺（上海）商贸有限公司。

1.2 主要药品与试剂

儿茶素（批号110877-202005，纯度95.1%）、绿原酸（批号110753-2021119，纯度96.3%）、异钩藤碱（批号111927-201804，纯度100%）、钩藤碱（批号112028-201601，纯度100%）对照品和钩藤对照药材（批号121190-201204）均购自中国食品药品检定研究院；隐绿原酸（批号ST07850120，纯度98%）、异绿原酸B（批号ST06590120，纯度98%）、去氢钩藤碱（批号ST10570120，纯度98%）、异去氢钩藤碱（批号ST11080120，纯度98%）、异绿原酸C（批号ST06600120，纯度98%）、喜果苷（批号ST21310105MG，纯度97%）对照品均购自上海诗丹德标准技术服务有限公司。

钩藤药材分别购于四川、江西、湖南、湖北、贵州、广西等地，经鉴定其为茜草科钩藤属植物钩藤 *U. rhynchophylla*（Miq.）Miq. ex Havil. 的干燥带钩茎枝。毛钩藤、大叶钩藤、华钩藤药材分别购于云南、广西、四川等地，经鉴定其分别为茜草科钩藤属植物毛钩藤 *U. hirsute* Havil.、大叶钩藤 *U. macrophylla* Wall.、华钩藤 *U. sinensis*（Oliv.）Havil. 的干燥带钩茎枝。钩藤混伪品分别购于云南、广西等地，经鉴定分别为攀茎钩藤 *U. scandens*（Sm.）Hutch.、候钩藤 *U. rhynchophylloides* F. C. How、北越钩藤 *U. homomalla* Miq. 的干燥带钩茎枝。所有样品均由江阴天江药业有限公司高级工程师唐波通过性状及ITS2条形码鉴定确认为真品，具体来源信息见表1。

表1 不同产地、基原钩藤药材及其混伪品的来源信息

编号	基原	产地	编号	基原	产地
S1	钩藤	四川省达州市	S32	钩藤	贵州省黔东南苗族侗族自治州
S2	钩藤	四川省达州市	S33	钩藤	贵州省铜仁市
S3	钩藤	四川省绵阳市	S34	钩藤	贵州省黔东南苗族侗族自治州
S4	钩藤	四川省达州市	S35	钩藤	贵州省黔南布依族苗族自治州
S5	钩藤	四川省达州市	S36	钩藤	贵州省凯里市
S6	钩藤	四川省达州市	S37	钩藤	广西壮族自治区桂林市
S7	钩藤	四川省达州市	S38	钩藤	广西壮族自治区桂林市
S8	钩藤	江西省新余市	S39	钩藤	广西壮族自治区桂林市
S9	钩藤	江西省宜春市	S40	钩藤	广西壮族自治区桂林市
S10	钩藤	江西省宜春市	S41	钩藤	广西壮族自治区桂林市
S11	钩藤	江西省新余市	S42	钩藤	广西壮族自治区河池市
S12	钩藤	江西省新余市	S43	钩藤	广西壮族自治区桂林市
S13	钩藤	江西省吉安市	S44	大叶钩藤	云南省文山市
S14	钩藤	湖南省湘西土家族苗族自治州	S45	大叶钩藤	广西壮族自治区河池市
S15	钩藤	湖南省湘西土家族苗族自治州	S46	大叶钩藤	广西壮族自治区河池市
S16	钩藤	湖南省湘西土家族苗族自治州	S47	毛钩藤	广西壮族自治区桂林市
S17	钩藤	湖南省湘西土家族苗族自治州	S48	毛钩藤	广西壮族自治区桂林市
S18	钩藤	湖南省怀化市	S49	毛钩藤	广西壮族自治区桂林市
S19	钩藤	湖南省怀化市	S50	华钩藤	四川省宜宾市
S20	钩藤	湖南省怀化市	S51	华钩藤	四川省宜宾市
S21	钩藤	湖南省怀化市	S52	华钩藤	四川省宜宾市
S22	钩藤	湖南省怀化市	S53	攀茎钩藤	云南省楚雄彝族自治州
S23	钩藤	湖北省咸宁市	S54	攀茎钩藤	广西壮族自治区桂林市
S24	钩藤	湖北省黄冈市	S55	攀茎钩藤	广西壮族自治区桂林市
S25	钩藤	湖北省恩施土家族自治区	S56	候钩藤	广西壮族自治区玉林市
S26	钩藤	湖北省恩施土家族自治区	S57	候钩藤	广西壮族自治区玉林市
S27	钩藤	湖北省恩施土家族自治区	S58	候钩藤	广西壮族自治区玉林市
S28	钩藤	湖北省恩施土家族自治区	S59	北越钩藤	广西壮族自治区钦州市
S29	钩藤	湖北省恩施土家族自治区	S60	北越钩藤	广西壮族自治区钦州市
S30	钩藤	贵州省遵义市	S61	北越钩藤	广西壮族自治区钦州市
S31	钩藤	贵州省黔东南苗族侗族自治州			

2 方法与结果

2.1 色谱条件

采用Waters CORTECS UPLC T3色谱柱(2.1 mm×150 mm,1.6 μm),以乙腈(A)-0.3%磷酸溶液(B)为流动相进行梯度洗脱(0～1 min,4%A→7%A;1～7 min,7%A→9%A;7～11 min,9%A→13%A;11～19 min,13%A;19～23 min,13%A→18%A;23～28 min,18%A;28～32 min,18%A→25%A;32～37 min,25%A→30%A;37～40 min,30%A→100%A;40～45 min,100%A);柱温为40 ℃;流速为0.3 mL/min;进样量为1 μL;检测波长为245 nm。

2.2 溶液的制备

2.2.1 混合对照品溶液

取儿茶素、绿原酸、隐绿原酸、异绿原酸B、去氢钩藤碱、异钩藤碱、异去氢钩藤碱、异绿原酸C、钩藤碱、喜果苷适量,精密称定,加甲醇定容成每1 mL含儿茶素5 μg、绿原酸30 μg、隐绿原酸30 μg、异绿原酸B 50 μg、去氢钩藤碱5 μg、异钩藤碱30 μg、异去氢钩藤碱50 μg、异绿原酸C 40 μg、钩藤碱40 μg、喜果苷60 μg的混合对照品溶液。

2.2.2 对照药材溶液

取钩藤对照药材0.5 g,精密称定,置于具塞锥形瓶中,精密加入70%甲醇20 mL,称定重量,超声处理(功率250 W,频率40 kHz,下同)20 min;放冷,用70%甲醇补足减失的重量,摇匀,滤过,取续滤液,即得对照药材溶液。

2.2.3 供试品溶液

取钩藤药材粉末约0.5 g,精密称定,置于具塞锥形瓶中,精密加入70%甲醇20 mL,称定重量,超声处理20 min,放冷,用70%甲醇补足减失的重量,摇匀,滤过,取续滤液,即得供试品溶液。

2.3 方法学考察

2.3.1 精密度试验

取钩藤药材(编号S9)按“2.2.3”项下方法制备供试品溶液,按“2.1”项下色谱条件连续进样6次,以钩藤碱为参照峰,计算各共有峰的相对保留时间和相对峰面积。结果显示,各共有峰相对保留时间的RSD为0.01%～0.08%(n=6),相对峰面积的RSD为0.22%～2.90%(n=6),表明仪器精密度良好。

2.3.2 稳定性试验

取钩藤药材(编号S9)按“2.2.3”项下方法制备供试品溶液,于室温放置0、4、8、12、16、20、24 h时按“2.1”项下色谱条件进样测定,以钩藤碱为参照峰,计算各共有峰的相对保留时间和相对峰面积。结果显示,各共有峰相对保留时间的RSD为0.01%～0.08%(n=7),相对峰面积的RSD为0.29%～3.00%(n=7),表明该供试品溶液在室温放置24 h内稳定性良好。

2.3.3 重复性试验

取钩藤药材(编号S9),按“2.2.3”项下方法制备供试品溶液,平行制备6份,按“2.1”项下色谱条件进样测定,以钩藤碱为参照峰,计算各共有峰的相对保留时间和相对峰面积。结果显示,各共有峰相对保留时间的RSD为0.01%～0.11%(n=6),相对峰面积的RSD为0.40%～3.00%(n=6),表明该方法重复性良好。

2.4 不同产地钩藤药材特征图谱的建立

取43批不同产地的钩藤药材样品(编号S1～S43),按“2.2.3”项下方法制备供试品溶液,按“2.1”项下色谱条件进样测定,记录色谱图。采用《中药指纹图谱相似度评价系统(2012版)》进行分析,以样品S1的图谱为参照,对43批钩藤药材色谱图进行多点校正和Mark峰匹配,然后生成叠加特征图谱(图1)。结果显示,43批钩藤药材色谱图中共发现13个共有峰,进一步通过与对照药材溶液和混合对照品溶液的图谱(图2)进行对比,确认峰2为儿茶素、峰3为绿原酸、峰4为隐绿原酸、峰7为异绿原酸B、峰8为异去氢钩藤碱、峰9为异钩藤碱、峰10为去氢钩藤碱、峰11为异绿原酸C、峰12为钩藤碱、峰13为喜果苷。

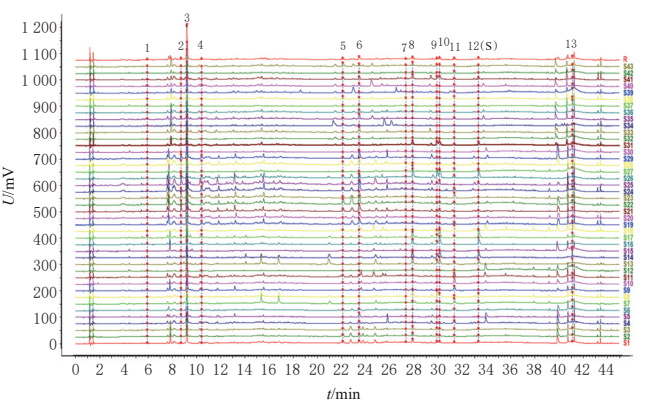


图1 43批不同产地钩藤药材的UPLC叠加特征图谱

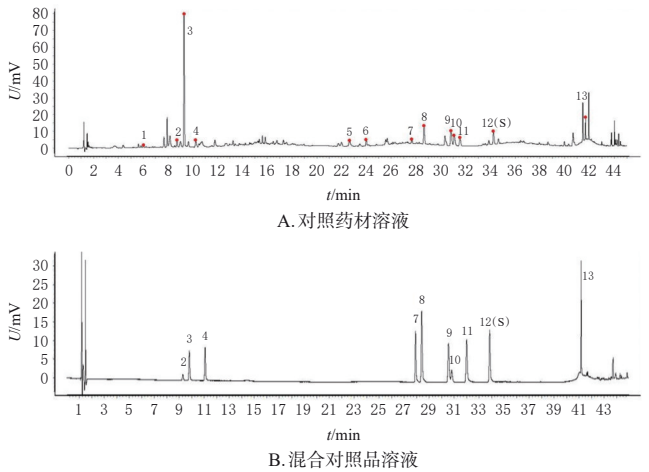
2.5 不同产地钩藤药材的化学模式识别分析

本研究发现,43批钩藤药材特征图谱的其余12个特征峰(以钩藤碱为参照峰)相对峰面积的RSD为76.79%～253.32%(n=43),表明不同产地钩藤药材质量存在差异。因此,笔者采用化学计量学方法CA、PCA对其进行质量评价,以期为钩藤药材质量控制提供参考。

2.5.1 CA

以13个共有峰的峰面积为变量,将其导入SPSS 24.0软件,采用瓦尔德法,选用欧氏距离进行CA,结果见图3。

结果显示,当欧氏距离为24.5时,样品分为两大类,其中湖南与江西产地的样品聚为一类;贵州、广西、四



2:儿茶素;3:绿原酸;4:隐绿原酸;7:异绿原酸B;8:异去氢钩藤碱;9:异钩藤碱;10:去氢钩藤碱;11:异绿原酸C;12:钩藤碱;13:喜果苷。

图2　对照药材溶液和混合对照品溶液的UPLC图

川、湖北产地的样品聚为另一类;当欧氏距离为6.5时,43批钩藤样品可分为5类:Ⅰ类有7批,为样品S23～S29,产地为湖北;Ⅱ类有14批,其中样品S1～S7的产地为四川,样品S37～S43的产地为广西;Ⅲ类有7批,为样品S30～S36,产地为贵州;Ⅳ类有9批,为样品S14～S22,产地为湖南;Ⅴ类有6批,为样品S8～S13,产地为江西。

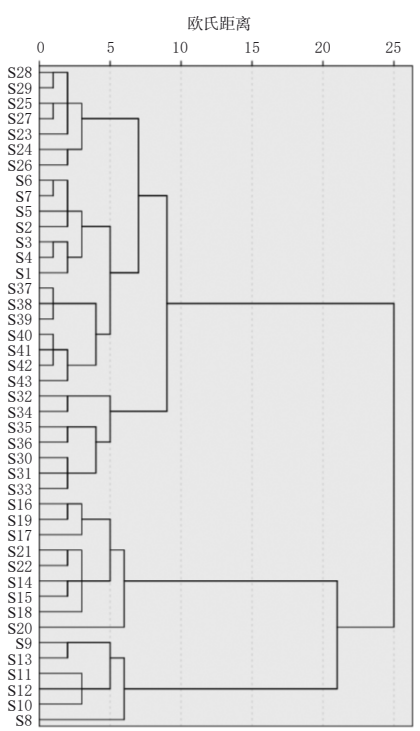


图3　43批不同产地钩藤药材的CA树状图

2.5.2　PCA

采用SPSS 24.0软件,将43批不同产地钩藤药材特征峰的峰面积作为变量,分别进行KMO和Bartlett球形度检验。结果显示,KMO检验值＞0.6,Bartlett球形度检验中相伴概率Sig为0.00(＜0.05),表明变量间具有显著相关性,适用于PCA[7]。以13个共有峰的峰面积为变量进行PCA,提取前4个主成分的累计方差贡献率为82.223%,表明提取的4个成分对总信息解释度达到82.223%,可以反映钩藤药材特征图谱的大部分信息,因此本研究取前4个主成分建立因子载荷值矩阵,并用最大方差法进行旋转。根据因子载荷值＞0.5的原则,主成分1的特征值为4.534,方差贡献率为34.878%,载荷较高的峰有峰1、峰2(儿茶素)、峰3(绿原酸)、峰4(隐绿原酸)和峰6,表明这5个峰主要反映主成分1的信息;主成分2的特征值为3.867,方差贡献率为29.749%,载荷较高的峰有峰8(异去氢钩藤碱)、峰9(异钩藤碱)、峰10(去氢钩藤碱)和峰12(钩藤碱),表明这4个峰主要反映主成分2的信息;主成分3的特征值为1.349,方差贡献率为10.375%,载荷较高的峰有峰5,表明峰5主要反映主成分3的信息;主成分4的特征值为0.939,方差贡献率为7.221%,载荷较高的峰有峰11(异绿原酸C),表明峰11主要反映主成分4的信息。据此结果可知,以上成分可能是影响钩藤药材质量的重要因素。

以提取主成分因子的得分乘以主成分特征值的算术平方根,将43批钩藤药材峰面积数据标准化处理后代入主成分表达式,计算各个样本的主成分得分,最后计算得到各样品的综合得分,并进行排序,结果见表2。从综合得分排名情况可知,排名前10的样品中,4批样品的产地为江西,6批样品的产地为湖南,得分排名靠后的样品(编号S37～S43)的产地均为广西。因此,总体来看,湖南和江西2个产地的钩藤药材质量相对较优。

表2　43批不同产地钩藤药材的PCA得分表

批号	综合得分/分	排序	批号	综合得分/分	排序
S8	2.904	1	S30	−0.452	23
S12	2.067	2	S2	−0.487	24
S20	1.708	3	S27	−0.503	25
S10	1.240	4	S35	−0.506	26
S16	1.154	5	S3	−0.512	27
S11	1.137	6	S26	−0.543	28
S19	1.076	7	S29	−0.553	29
S17	0.991	8	S28	−0.554	30
S18	0.899	9	S6	−0.594	31
S21	0.729	10	S36	−0.595	32
S9	0.659	11	S7	−0.596	33
S22	0.545	12	S24	−0.634	34
S14	0.434	13	S4	−0.675	35
S13	0.382	14	S5	−0.755	36
S15	0.264	15	S40	−0.883	37
S32	0.168	16	S43	−0.886	38
S34	0.139	17	S41	−1.042	39
S23	0.000	18	S42	−1.076	40
S31	−0.097	19	S37	−1.187	41
S1	−0.119	20	S38	−1.385	42
S25	−0.136	21	S39	−1.436	43
S33	−0.289	22			

此外，将43批不同产地钩藤药材各特征峰的峰面积导入SIMCA 14.1软件进行分析，得到PCA三维分布图（图4）。由图4可知，不同产地钩藤药材各自聚为一类，与CA（欧氏距离为6.5时）结果一致，这表明本研究中不同产地钩藤药材质量存在差异，但相同产地钩藤药材质量相差不大。

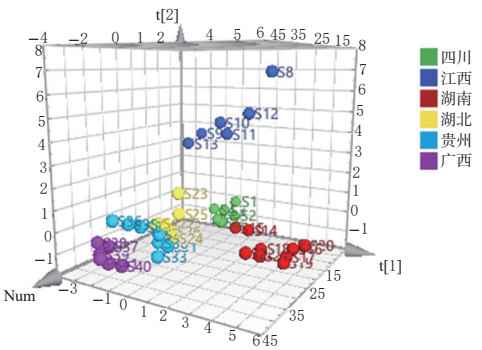


图4　不同产地钩藤药材的PCA得分图

2.6　不同基原钩藤及其混伪品的特征图谱对比分析

将钩藤、大叶钩藤、毛钩藤、华钩藤等不同基原样品及北越钩藤、攀茎钩藤和候钩藤等市场常见混伪品的UPLC特征图谱（按“2.1”项下色谱条件进样后获得）导入《中药指纹图谱相似度评价系统（2012版）》，分别生成各自的对照特征图谱，再以钩藤对照特征图谱为参照进行对比分析。

2.6.1　不同基原钩藤的特征图谱比较

由图5可知，钩藤与大叶钩藤、毛钩藤、华钩藤的对照特征图谱具有较明显的差异。采用标准品比对的方法，结合保留时间与紫外光谱图发现，与钩藤对照特征图谱相比，大叶钩藤图谱中未检测到峰11（异绿原酸C）和峰13（喜果苷）；华钩藤图谱中未检测到峰2（儿茶素）、峰9（异钩藤碱）、峰12（钩藤碱）和峰13（喜果苷）；毛钩藤图谱中未检测到峰13（喜果苷）。

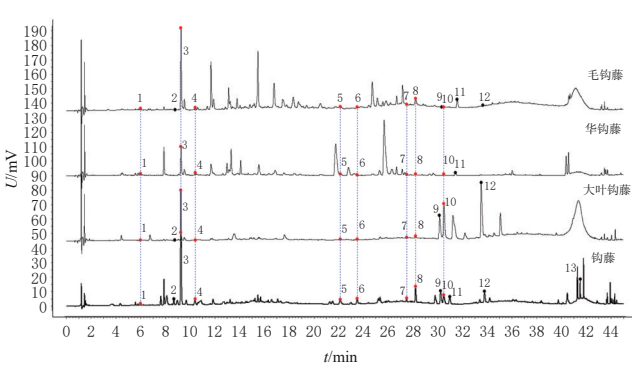


图5　钩藤与毛钩藤、华钩藤、大叶钩藤的对照特征图谱比较

2.6.2　钩藤及其混伪品的对照特征图谱比较

由图6可知，钩藤与北越钩藤、候钩藤和攀茎钩藤的对照特征图谱具有较明显的差异。采用标准品比对的方法，结合保留时间与紫外光谱图发现，与钩藤对照特征图谱相比，北越钩藤图谱中未检测到峰9（异钩藤碱），候钩藤图谱中未检测到峰5和峰12（钩藤碱），攀茎钩藤图谱中未检测到峰13（喜果苷）。

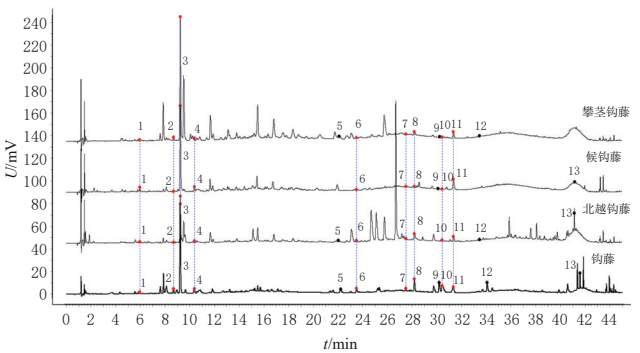


图6　钩藤与北越钩藤、候钩藤和攀茎钩藤对照特征图谱比较

3　讨论

3.1　色谱条件优化

目前，生物碱类成分被认为是钩藤的主要活性成分[8]，但其化学结构复杂、独特，较难分离。根据生物碱性质，本研究考察了不同流动相体系（甲醇、乙腈与不同浓度磷酸、甲酸、冰乙酸、氨水、磷酸二氢钾、甲酸铵、三乙胺溶液等组成的流动相体系），不同检测波长（210～400 nm），不同填料色谱柱[Waters CORTECS UPLC T3（2.1 mm×150 mm，1.6 μm）、Acquity HSS T3（2.1 mm×100 mm，1.8 μm）、Acquity BEH Shield（2.1 mm×100 mm，1.7 μm）]，不同流速（0.25、0.3、0.35、0.4 mL/min），不同柱温（30、35、40、45 ℃）等对色谱峰数量、分离情况的影响。结果发现，采用Waters CORTECS UPLC T3色谱柱，以乙腈-0.3%磷酸溶液为流动相进行梯度洗脱，设置柱温为40 ℃，流速为0.3 mL/min，检测波长为245 nm，可较好地分离色谱峰。

3.2　钩藤药材质量影响因素分析

笔者调研发现，钩藤的主产区为湖南、贵州、广西、江西等地，目前市场上以贵州和湖南产钩藤为主。而钩藤系多基原中药材，在其5种基原中以无柄果钩藤（白钩藤）的产量较小[9]，多为自产自销，笔者并未在市场上买到，故在本研究中笔者未对其进行研究。有研究显示，不同品种钩藤药材的质量有所差异，而同一品种的质量也因产地不同而有所差异[10]。本研究在钩藤特征图谱基础上，采用CA、PCA 2种化学计量学方法对不同产地钩藤药材存在峰面积差异的共有峰进行分析，结果发现，江西与湖南产钩藤药材质量较优。同时笔者还对钩藤、大叶钩藤、毛钩藤、华钩藤等不同基原样品及北越钩藤、攀茎钩藤和候钩藤等市场常见混伪品进行区分鉴

别，结果发现，不同基原钩藤样品间以及钩藤与其混伪品间的化学成分差异较大，可以此方法初步鉴别钩藤的不同基原样品和混伪品。

综上所述，本研究建立了钩藤药材的UPLC特征图谱，通过化学模式识别分析发现江西与湖南产地的钩藤药材质量较优，并利用特征图谱分析鉴别了钩藤药材不同基原样品及其混伪品，可为钩藤药材的质量评价及控制提供参考。

参考文献

[1] 国家药典委员会.中华人民共和国药典：一部[M].2020年版.北京：中国医药科技出版社，2020：268.
National Pharmacopoeia Commission. Pharmacopoeia of the People's Republic of China: part Ⅰ [M]. 2020 edition. Beijing: China Medical Science and Technology Press, 2020: 268.

[2] 王江恺，刘建利.钩藤属植物中吲哚生物碱的研究进展[J].天然产物研究与开发，2011，23(4)：776-788.
WANG J K, LIU J L. Research progresses of indole alkaloids in *Uncaria*[J]. Nat Prod Res Dev, 2011, 23(4): 776-788.

[3] 仲耘，冯瑞芝.钩藤的本草考证及原植物研究[J].中国中药杂志，1996，21(6)：6-8.
ZHONG Y, FENG R Z. Textual research on materia medica and original plant of *Uncaria rhynchophylla*[J]. China J Chin Mater Med, 1996, 21(6): 6-8.

[4] 杨楠楠，黄小敏，盖亚男，等.6种不同基源钩藤药材的显微鉴别[J].中国实验方剂学杂志，2018，24(23)：52-58.
YANG N N, HUANG X M, GAI Y N, et al. Microscopic identification of *Uncaria* medicinal material from six different species[J]. Chin J Exp Tradit Med Formulae, 2018, 24(23): 52-58.

[5] 黄瑞松，张鹏，朱意麟，等.钩藤属植物部分品种药材钩藤碱成分的分析[J].中国实验方剂学杂志，2012，18(8)：125-128.
HUANG R S, ZHANG P, ZHU Y L, et al. The analysis of rhynchophylline contents in part of *Uncaria Schreb* plant breeds[J]. Chin J Exp Tradit Med Formulae, 2012, 18(8): 125-128.

[6] 付金娥，涂冬萍，韦树根.北越钩藤的性状及显微鉴别[J].中药材，2015，38(4)：739-741.
FU J E, TU D P, WEI S G. Characteristics and microscopic identification of *Uncaria homomalla*[J]. J Chin Med Mater, 2015, 38(4): 739-741.

[7] 钱润，李慧，华中一，等.栽培天麻农艺性状的数量分类学研究[J].中国中药杂志，2020，45(13)：3085-3090.
QIAN R, LI H, HUA Z Y, et al. Quantitative taxonomic study on agronomic traits of cultivated *Gastrodia elata*[J]. China J Chin Mater Med, 2020, 45(13): 3085-3090.

[8] 范恺磊，王协和，杜俊潮，等.一测多评法同时测定钩藤饮片中4种生物碱类化学成分[J].中国现代中药，2021，23(5)：876-881.
FAN K L, WANG X H, DU J C, et al. Simultaneously quantitative analysis of four alkaloids of Uncariae Ramulus Cum Uncis based on multi-components with single marker [J]. Mod Chin Med, 2021, 23(5): 876-881.

[9] 夏光成，徐实枚，刘雪明.国产钩藤属植物资源的利用研究[J].中草药通讯，1977，8(2)：43-47.
XIA G C, XU S M, LIU X M. Study on utilization of *Uncaria* resources in China[J]. Chin Tradit Herb Drugs, 1977, 8(2): 43-47.

[10] 夏曼玉，张留记，屠万倩，等.钩藤多指标含量测定及化学计量学分析[J].中国药学杂志，2022，57(19)：1621-1627.
XIA M Y, ZHANG L J, TU W Q, et al. Muti-components determination and chemometric analysis of Uncariae Ramulus Cum Uncis[J]. Chin Pharm J, 2022, 57(19): 1621-1627.

（收稿日期：2023-09-18　修回日期：2024-01-22）
（编辑：唐晓莲）