

电子束辐照多花黄精HPLC指纹图谱 及抗氧化谱-效关系分析

林永杰¹, 贾鑫¹, 周瑞¹, 王丹¹, 黄敏¹, 高鹏^{2*}

(1. 西南科技大学生命科学与工程学院, 四川绵阳, 621010)

(2. 四川原子能研究院, 辐照保藏四川省重点实验室, 四川成都 610101)

摘要: 该研究以多花黄精为试材, 建立多花黄精的 HPLC 指纹图谱, 提取特征指纹图谱信息, 结合相似度评价、聚类分析、正交偏最小二乘判别分析 (OPLS-DA) 对多花黄精药材进行综合分析, 并筛选差异性标志物质。以 DPPH、ABTS⁺ 自由基清除率评价多花黄精抗氧化活性, 结合偏最小二乘回归分析 (PLSR) 的方法探究指纹图谱与抗氧化活性之间的谱-效关系。结果表明不同剂量辐照多花黄精 HPLC 指纹图谱相似度在 0.972~0.994 之间, 确定 19 个共有峰, 与标准品对照指认峰 2 为芦丁, 峰 9 为槲皮素, 峰 10 为甘草素。OPLS-DA 筛选出包括芦丁、甘草素、槲皮素等 9 个辐照前后标志性差异物质。谱效分析表明 13 个组分与抗氧化活性贡献呈正相关, 其中峰 1、峰 6 和芦丁是多花黄精中的强抗氧化物质。该研究反映了不同剂量电子束辐照多花黄精的成分差异和自由基清除能力情况, 可有效用于电子束辐照多花黄精的质量监测。

关键词: 多花黄精; 电子束辐照; HPLC 指纹图谱; 化学计量学; 谱-效关系

文章编号: 1673-9078(2025)01-221-228

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2025.1.1484

HPLC Fingerprint of Electron Beam Irradiation of *Polygonatum cyrtonema* Hua and Its Antioxidant Spectrum-effect Relationship

LIN Yongjie¹, JIA Xin¹, ZHOU Rui¹, WANG Dan¹, HUANG Min², GAO Peng^{2*}

(1. School of Life Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

(2. Sichuan Institute of Atomic Energy, Irradiation Preservation Key Laboratory of Sichuan Province,
Chengdu 610101, China)

Abstract: *Polygonatum cyrtonema* Hua was used as the test material to establish the HPLC fingerprint and extract its characteristic fingerprint information. Similarity evaluation, cluster analysis, and orthogonal partial least squares discriminant analysis (OPLS-DA) methods were employed to comprehensively analyze the irradiation of *Polygonatum cyrtonema* Hua with different doses of electron beams and screen for differential marker substances. The antioxidant activity of *Polygonatum cyrtonema* Hua was evaluated through DPPH and ABTS⁺ free radical scavenging rates. The spectrum-effect relationship

引文格式:

林永杰, 贾鑫, 周瑞, 等. 电子束辐照多花黄精 HPLC 指纹图谱及抗氧化谱-效关系分析 [J]. 现代食品科技, 2025, 41(1): 221-228.

LIN Yongjie, JIA Xin, ZHOU Rui, et al. HPLC fingerprint of electron beam irradiation of *Polygonatum cyrtonema* hua and its antioxidant spectrum-effect relationship [J]. Modern Food Science and Technology, 2025, 41(1): 221-228.

收稿日期: 2023-12-13

基金项目: 四川省科技创新人才项目 (2023JDRC0042); 四川省区域创新合作项目 (2022YFQ0044)

作者简介: 林永杰 (1997-), 男, 硕士生, 研究方向: 食品加工与安全, E-mail: 1255661361@qq.com

通讯作者: 高鹏 (1982-), 女, 硕士, 副研究员, 研究方向: 辐照技术应用, E-mail: ppenggao@163.com

between the fingerprint and antioxidant activity was explored using partial least squares regression analysis (PLSR). The results indicated that the similarity of HPLC fingerprints of *Polygonatum cyrtonema* Hua ranged from 0.972 to 0.994 at different doses, with 19 common peaks identified. Peak 2 was identified as rutin, peak 9 as quercetin, and peak 10 as liquiritin. OPLS-DA identified nine landmark differential substances before and after irradiation, including rutin, liquiritin, and quercetin. Spectrum-effect analysis demonstrated that 13 components were positively correlated with antioxidant activity, with Peak 1, Peak 6, and rutin identified as strong antioxidant substances in *Polygonatum cyrtonema* Hua. This study reflected the differences in composition and free radical scavenging ability with different doses of electron beam irradiation of *Polygonatum cyrtonema* Hua, providing effective data for quality monitoring of electron beam irradiation of *Polygonatum cyrtonema* Hua.

Key words: *Polygonatum cyrtonema* Hua; electron beam irradiation; fingerprint; chemometrics; spectrum-effect relationship

中药材多花黄精 (*Polygonatum cyrtonema* Hua) 来自于百花科黄精属植物的干燥根茎。其气微，味甘性平、归脾、肺、肾经、补气、养阴、健脾、益肾、润肺^[1]，是我国传统名贵中药材，且药食兼用，不仅具有药用价值，还富有保健价值。有研究表明，多花黄精有多种活性成分，主要包含多糖、皂苷、黄酮、生物碱等，具有抗氧化、调节免疫、降血糖降血脂、抗癌抗肿瘤、抗疲劳、改善造血功能等药理功效^[2-4]。

我国从上世纪 60 年代就开展中药钴-60 辐照保藏的灭菌效果、药材质量、生物活性，毒性评测的相关研究，并制定《⁶⁰Co 辐照中药灭菌剂量标准》^[5,6]。然而，电子束辐照中药技术起步较晚，基础研究较少，相关辐照效应研究还有待深入开展。

电子束辐照是一种新型保藏技术，有不接触放射性物质、安全高效、易于控制、无污染、无添加、自动化程度高、投资费用低等优点，在当前农产品加工保藏领域有独特的优势^[7]。研究表明，电子束辐照可以杀灭药材中的微生物，延长货架期，并保持其药效品质^[8-10]。但也有研究发现，电子束辐照可能会改变药材的化学成分，使药效发生变化^[11,12]。所以，若采用电子束辐照药材，应使用合理的药材质量评测方法，对辐照的中药材进行质量监测与评估。

高效液相色谱 (HPLC) 指纹图谱建立在多组分研究系统上，可以整体反映物质的理化性质和成分含量^[13]。此外，在 2015 年国家食品药品监督管理局发布的《中药辐照灭菌指导原则》也明确规定：中药材辐照灭菌后，应采用指纹图谱等方法，对药材进行质量评价与质量控制^[14]。因此，液相指纹图谱可以有效用于电子束辐照多花黄精的质量控制，检测多花黄精辐照处理后的品质稳定性。但因中药指纹图谱提供的信息复杂，无法进行统计分析，

所以该技术在中药质量评价中仍存在局限性。化学计量学是一种多元数据分析和提取方法^[15]，可以大量处理数据并挖掘有效信息^[16]。本实验通过不同剂量电子束辐照处理多花黄精，研究其抗氧化活性的变化情况，并利用 HPLC 指纹图谱结合化学计量学的分析方法，筛选多花黄精辐照标志性差异物质；并开展其与抗氧化活性的关系研究，以期揭示辐照多花黄精活性成分与抗氧化能力之间的关系，为电子束辐照多花黄精及类似药材辐照的质量控制提供方法参考。

1 材料与仪器

1.1 材料与试剂

多花黄精药材购自成都荷花池中药材市场，自然晾干，未经炮制加工。经西南科技大学侯大斌教授鉴定为百花科黄精属植物多花黄精 (*Polygonatum cyrtonema* Hua)。

芦丁、甘草素、槲皮素 (纯度均 >98%) 购自成都曼斯特生物科技有限公司；1,1-二苯基-2-三硝基苯肼 (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl, DPPH)，2,2'-联氮双 (3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸) 二铵盐 2,2'-Azinobis (3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic Acid Ammonium Salt, ABTS) 购自上海麦克林生化科技股份有限公司；重铬酸钾剂量计四川省原子能研究院自制；无水乙醇、甲醇等其他试剂，分析纯，成都市科隆化学品有限公司。

1.2 仪器与设备

UltiMate3000DGLC 双三元、二维液相色谱仪系统，美国赛默飞世尔公司；5804R 高速离心机，德国 Eppendorf 公司；SPECORD 200PLUS 紫外-可见分光光度计，德国 Analytik Jena 公司；IS1020 高

能电子加速器,同方威视科技(北京)有限公司;RHCX-350 超声清洗器,济宁荣汇超声波设备有限公司;SI-234 电子天平,丹佛仪器(北京)有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 辐照处理

多花黄精样品粉碎,过 50 目筛,每袋 250 g 分装至聚乙烯自封袋(15 cm×20 cm),平均厚度 2.5 cm。封装好的样品送至四川润祥辐照技术有限公司(四川眉山),采用高能电子加速器(电子束能量 10 MeV,功率 20 kW)辐照处理。设置辐照剂量为 3、6、8、10、12、20 kGy,通过重铬酸银剂量计测得实际吸收剂量为 2.9、5.5、7.2、8.7、11.2、18.8 kGy,以未辐照样品(CK)为对照。辐照后多花黄精样品室温避光保存,待后续相关指标测定。

1.3.2 供试样品的制备

取多花黄精样品 2 g,精密称定,置于具塞锥形瓶中。加入 $\varphi=80\%$ 甲醇 40 mL,称定质量,室温下超声 30 min,放冷再次称定,用 $\varphi=80\%$ 甲醇补足损失质量。3 000 r/min 离心 10 min,取上清液至 $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱过夜,过 0.45 μm 微孔滤膜,即为供试样品溶液。

1.3.3 对照溶液的制备

精密称取芦丁、槲皮素、甘草素对照品 3.5、4.7、5.0 mg,分别置于 10 mL 容量瓶中,以 $\varphi=80\%$ 甲醇溶解定容,摇匀,得对照样品溶液。

1.3.4 HPLC-UV 条件

色谱柱:ZORBOX SB- C_{18} (250 mm×4.6 mm, 5 μm)。流动相:乙腈(A)-水(B);进样量 10 μL ;柱温 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$;流量 1.0 mL/min;检测波长 254 nm;洗脱梯度:梯度洗脱(0~8 min, 13%A; 8~13 min, 13%~19%A; 13~30 min, 19%~25%A; 30~45 min, 25%~50%A; 45~50 min, 50%~60%A; 50~60 min, 60%~70%A; 60~62 min, 70%~90%A; 62~65 min, 90%~100%A; 65~75 min, 13%A)。

1.3.5 抗氧化活性的测定

1.3.5.1 DPPH 自由基清除率

参考文献^[17]的方法,并进行略微修改。精密称取 7.88 mg DPPH,加入无水乙醇超声溶解定容于 100 mL 容量瓶,得到 0.2 mmol/L 的 DPPH 溶液。准确吸取 2 mL “1.3.2”项制备下的多花黄精供试液加入比色管,再加入 2 mL DPPH 工作液,室温避光

反应 20 min,于 517 nm 测吸光度,按以下公式计算 DPPH 自由基清除率 C_1 。

$$C_1 = \left(1 - \frac{A_1 - A_2}{A_0}\right) \times 100\% \quad (1)$$

式中:

C_1 —DPPH 自由基清除率, %;

A_0 —空白的吸光值;

A_1 —样液的吸光值;

A_2 —对照组的吸光值。

1.3.5.2 ABTS⁺ 自由基清除率

参考 Jo 等^[18]的方法并略微修改,精密称取 192.3 mg 的 ABTS 试剂,使用去离子水溶解定容到 50 mL 容量瓶中,得到 7 mmol/L 的 ABTS 溶液;精密称取 66.228 4 mg 的 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 试剂,去离子水溶解定容到 100 mL 容量瓶中,制得 2.45 mmol/L 的 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液。将同等体积的 7 mmol/L 的 ABTS 溶液与 2.45 mmol/L 的 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液混合均匀,置于 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱静止 12~16 h 后得到 ABTS 储备液。将 ABTS 储备液与无水乙醇按照约 1:46 的比例混合。再调整稀释度,使混合液在 734 nm 下的吸光度值为 0.7 ± 0.02 ,避光备用。精密吸取 0.4 mL 多花黄精供试液,加入 3.6 mL ABTS 稀释液涡旋混合,避光反应 10 min,在 734 nm 下测吸光度,按以下公式计算 ABTS⁺ 自由基清除率 C_2 。

$$C_2 = \left(1 - \frac{A_1}{A_0}\right) \times 100\% \quad (2)$$

式中:

C_2 —ABTS⁺ 自由基清除率, %;

A_1 —实验组吸光度;

A_0 —空白组吸光度。

1.3.6 数据处理

采用《中药色谱指纹图谱相似度评价系统(2012 版本)》软件评价指纹图谱相似度,Open LAB Chemstation 软件提取色谱数据,采用 Excel 2016、SPSS 26 软件对数据进行预处理和聚类树状图绘制,采用 Origin 2021 绘制 HPLC 色谱图和自由基清除率图,采用 SIMCA 14.1 系统软件做 PLS-DA 和 PLSR 分析。

2 结果与分析

2.1 方法学考察

2.1.1 精密度

取 S1 号多花黄精的供试样品溶液,按“1.3.4”

色谱条件连续进样 6 次, 进行测定, 以成分芦丁和甘草素的保留时间和峰面积作为参考, 计算相对保留时间和相对峰面积, 芦丁和甘草素色谱峰相对保留时间的 RSD 值 < 1.51%, 相对峰面积 RSD 值 < 2.82%, RSD 值均小于 5%, 表明仪器精密度良好。

2.1.2 重复性

取 S1 号多花黄精样品, 按“1.3.2”项方法制备多花黄精供试样品溶液 6 份, 按照“1.3.4”色谱条件进样测定, 以成分芦丁和甘草素的保留时间和峰面积作为参考, 计算相对保留时间和相对峰面积, 芦丁和甘草素色谱峰相对保留时间的 RSD 值 < 1.69%, 相对峰面积 RSD 值 < 2.1%, 表明重复性较好。

2.1.3 稳定性

取 S1 号多花黄精样品, 按“1.3.2”项方法制备多花黄精供试样品溶液 6 份, 按照“1.3.4”色谱条件在 0、2、4、6、8、10、12、24 h 进样测定, 芦丁和甘草素色谱峰相对保留时间的 RSD 值 < 1.92%, 相对峰面积 RSD 值 < 2.5%, 表明供试液在 24 h 内稳定性良好。

2.2 指纹图谱相似度评价

将不同剂量辐照的多花黄精样品按“1.3.2”项方法制备供试样品溶液, 按“1.3.4”的色谱条件进样, 记录色谱图 (图 1)。将色谱数据导入“中药色谱指纹图谱相似度评价系统”, 以未辐照样 S1 为参考样品, 利用中位数法进行多点校正及峰匹配, 并计算其相似度, 结果见表 1。指纹图谱共标定 19 个共有峰, 如图 2 所示, 经标准对照品指认, 峰 2 为芦丁, 峰 9 为甘草素, 峰 10 为槲皮素。多花黄

精指纹图谱的相似度高于 0.972, 表明不同剂量电子束辐照多花黄精的指纹图谱一致性较好。徐远芳等^[19]研究发现通过 0~18.8 kGy 剂量的电子束辐照山银花, 其指纹图谱与对照图谱 R 的相似度为 1, 表明 18.8 kGy 以内的电子束不会使山银花整体化学信息发生改变。徐攀等^[20]的研究表明, 当剂量辐照达到 6 kGy 时, 多花黄精提取液中总黄酮的含量显著增加。这可能是辐照使黄酮类物质与糖类大分子连接的糖苷键断裂^[21], 黄酮类物质的提取量增加, 导致指纹图谱整体化学信息发生细微变化。所以引入化学计量学工具, 全面挖掘辐照前后多花黄精指纹图谱的差异信息。以期更有效地区分不同剂量辐照的多花黄精样本, 这将有助于进一步探索辐照对多花黄精造成的影响。

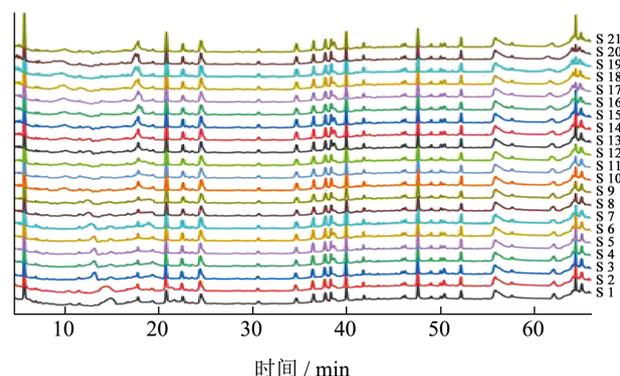


图 1 不同辐照剂量后多花黄精 HPLC 指纹图谱

Fig.1 HPLC fingerprint of *Polygonatum cyrtonema* Hua with different irradiation doses

注: S1~S3: 未辐照样 (0 kGy); S4~S6: 2.9 kGy 辐照样; S7~S9: 5.5 kGy 辐照样; S10~S12: 7.2 kGy 辐照样; S13~S15: 8.7 kGy 辐照样; S16~S18: 11.2 kGy 辐照样; S19~S21: 18.8 kGy 辐照样。

表 1 不同剂量电子束辐照处理多花黄精的 HPLC 指纹图谱相似度

Table 1 HPLC fingerprint similarity of different doses of electron beam irradiation of *Polygonatum cyrtonema* Hua

	CK	2.9 kGy	5.5 kGy	7.2 kGy	8.7 kGy	11.2 kGy	18.8 kGy	R
CK	1.000	0.992	0.960	0.958	0.930	0.960	0.956	0.979
2.9 kGy	0.992	1.000	0.953	0.951	0.950	0.952	0.950	0.978
5.5 kGy	0.960	0.953	1.000	0.999	0.954	0.997	0.997	0.993
7.2 kGy	0.958	0.951	0.999	1.000	0.955	0.998	0.999	0.993
8.7 kGy	0.930	0.950	0.954	0.955	1.000	0.961	0.957	0.972
11.2 kGy	0.960	0.952	0.997	0.998	0.961	1.000	0.998	0.994
18.8 kGy	0.956	0.950	0.997	0.999	0.957	0.998	1.000	0.993
R	0.979	0.978	0.993	0.993	0.972	0.994	0.993	1.000

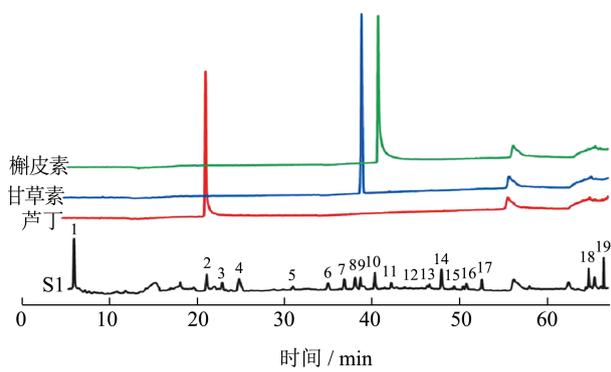


图2 对照品与多花黄精的 HPLC 图

Fig.2 HPLC fingerprint chromatograms and reference of *Polygonatum cyrtonema* Hua

注: S1 为未辐照多花黄精 (0 kGy), 2 为芦丁, 9 为甘草素, 10 为槲皮素。

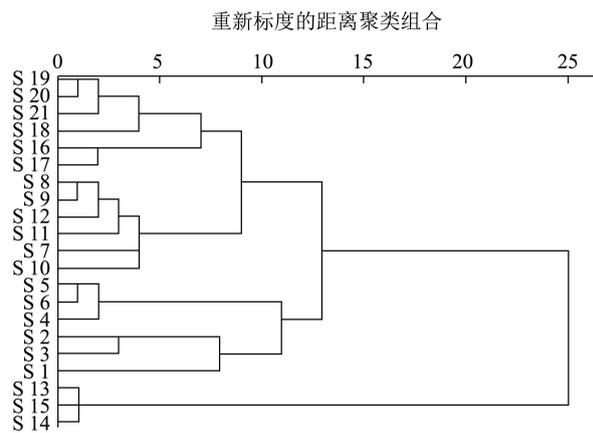


图3 不同剂量电子束辐照处理多花黄精图谱的聚类分析

Fig.3 Cluster analysis of HPLC fingerprint chromatogram of *Polygonatum cyrtonema* Hua irradiated with different doses of electron beam

2.3 化学计量学识别模式分析

2.3.1 聚类分析

聚类分析 (HCA) 是一种对数据相似特征进行聚类的分析统计方法, 能够把相似的对象通过静态分类的方式分成不同的组别或子集。在本研究中, 未辐照和不同剂量辐照多花黄精样品的指纹图谱峰面积经 z-score 归一化后导入 IBM SPSS Statistics 26 软件进行聚类分析。如图 3 所示, 同一剂量辐照处理的样本聚为一类, 且不同剂量辐照的多花黄精样本之间的欧式距离较小, 相似度较高。当欧氏距离临界点为 8 时, 不同剂量辐照的样本被分为 4 大类。其中, 未辐照和 2.9 kGy 辐照的样品被聚为一类, 5.5、7.2 kGy 的样品被聚为一类, 8.7 kGy 的样品单独聚为一类, 11.2、18.8 kGy 的样品被聚为一类。说明

低剂量 (2.9 kGy) 的电子束辐照对多花黄精的影响较小, 与未辐照多花黄精样品的相似程度较高。当辐照剂量增加, 不同剂量辐照的多花黄精样品会根据其吸收剂量大小聚类, 表明吸收剂量相似的多花黄精品其所含成分也大致相似。根据聚类结果, 结合《中药辐照灭菌指导原则》中辐照灭菌剂量不宜超过 10 kGy 的规定, 将多花黄精样品分成 4 个不同辐照剂量组。它们分别是未辐照的样品组 (CK)、低剂量辐照组 (2.9、5.5 和 7.2 kGy)、中等剂量辐照组 (8.7 kGy)、和高剂量辐照组 (11.2 和 18.8 kGy)。

2.3.2 正交偏最小二乘判别分析

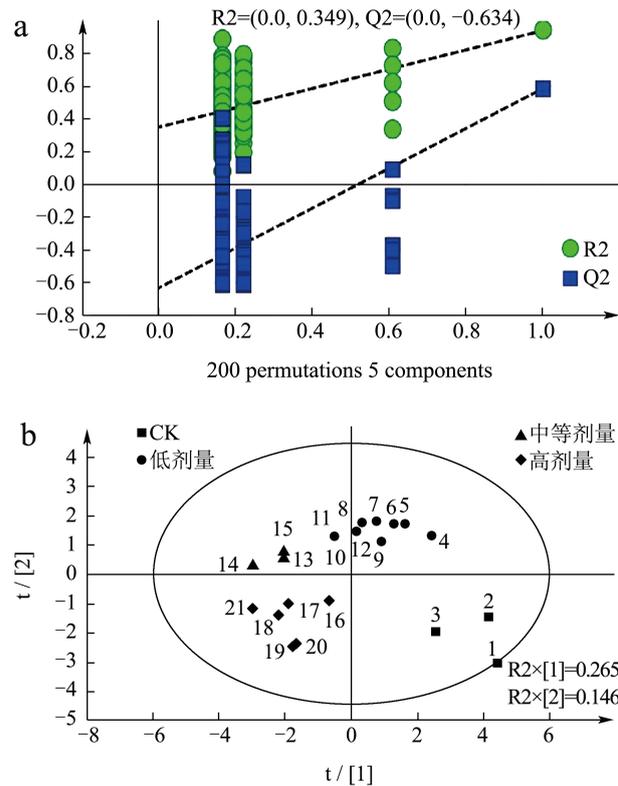


图4 不同辐照组多花黄精 PLS-DA 模型得分图 (a) 及模型检验图 (b)

Fig.4 PLS-DA model score diagram (a) and model test diagram (b) of different irradiation groups *Polygonatum cyrtonema* Hua

为进一步确定不同辐照处理多花黄精药材质量差异, 将不同剂量辐照组的多花黄精指纹图谱共有峰面积数据导入 SIMCA 14.1 软件进行偏最小二乘判别分析 (PLS-DA) 和正交偏最小二乘判别分析 (OPLS-DA), 在建立的 PLS-DA 模型中, R2Y 和 Q2Y 分别表示累积的自变量 X 对因变量 Y 的解释能力和预测能力, 当 Q2Y > 0.50 且 0 < R2Y-

Q2Y < 0.2~0.3 时, 则建立的 PLS-DA 模型良好^[22]。本次实验判别模型的 Q2Y 和 R2Y 值均 > 0.5, 表明该模型预测能力良好。图 4a 为模型的验证图, 经 200 次置换检验验证, 模型没有过度拟合现象, 说明该模型有效可行的解释能力与预测能力。在图 4b 中, 四个辐照剂量组的多花黄精样本能完全各自聚类, 并分布于坐标轴的四个象限, 可以实现不同辐照程度多花黄精的区分。根据以上结果, 建立 OPLS-DA 模型的重要性投影 VIP 图, 当 VIP > 1 时, 提示该成分是辐照多花黄精的差异性标志物。VIP 值越大, 该色谱峰在其被分类时的权重越大。在 VIP 图 (图 5) 可以看出, VIP 值 > 1 的色谱峰有 9 个, 按 VIP 值大小依次为峰 5、17、19、6、2 (芦丁)、峰 7、18、9 (甘草素) 和 10 (槲皮素)。

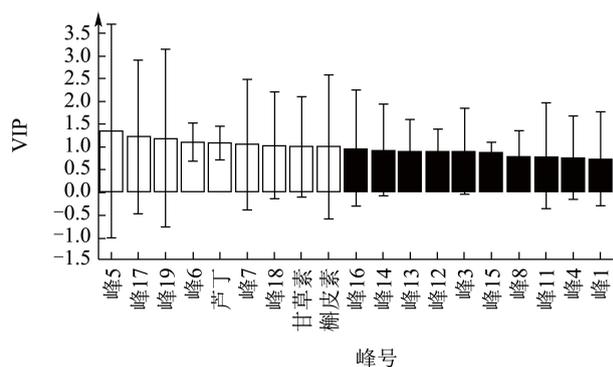


图 5 多花黄精 19 个色谱峰的 VIP 值

Fig.5 VIP value of 19 chromatographic peak of *Polygonatum cyrtoneuma* Hua

2.4 电子束辐照对多花黄精辐照 DPPH、ABTS 抗氧化指标的影响

未辐照和辐照多花黄精样品的 DPPH 和 ABTS⁺ 抗氧化活性如图 6 所示, 与未辐照样 CK 相比, 经辐照后多花黄精自由基清除率显著增加 ($P < 0.05$), DPPH 自由基清除率增加幅度在 1.2%~1.98% 之间。ABTS⁺ 自由基清除率增加幅度在 88%~99%, 增加 11%, 并且有较强的剂量相关性。这可能是由于辐照使辐照能够打破连接多酚和其他分子的化学键, 从而释放出低分子量的可溶性酚类物质, 导致富含抗氧化剂的酚类物质含量增加^[23]。Wang 等^[24]研究表明, 随着辐照剂量增加, 佛手提取物中黄酮的含量与其 DPPH、ABTS⁺ 自由基清除能力呈正相关。

2.5 谱-效分析

将共有峰面积作为自变量 x, 自由基清除率指标作为因变量 y, 导入 SIMCA 14.1 软件进行偏最小二乘回归分析 (PLSR), 得到指纹图谱共有峰与两种抗氧化活性指标的谱-效回归模型。偏回归系数与 VIP 值如图 7 和 8 所示, 不同剂量辐照多花黄精指纹图谱中有 14 个峰与 DPPH 抗氧化活性呈正相关, 贡献度依次是峰 1、3、7、6、11、2 (芦丁)、16、8、15、4、9 (甘草素)、10 (槲皮素) 和峰 13、峰 14, 剩下的 5 个峰与 DPPH 抗氧化活性呈负相关。在 ABTS⁺ 抗氧化活性指标中, 有 14 个峰与之呈正相关, 按照贡献度大小依次为峰 1、2 (芦丁)、6、16、14、13、3、4、15、11、8、5、9 (甘草素)、10 (槲皮素), 剩下 5 个峰与 ABTS⁺ 抗氧化活性呈负相关。可将上述 13 个抗氧化共有组分作为电子束辐照多花黄精药效控制点。

抗氧化活性指标回归模型中, 变量投影重要性指标 (VIP) 值可描述自变量对因变量的解释程度。变量重要性 (VIP 值) 越大, 自变量 x 的解释能力越强^[25]。以 DPPH 为抗氧化活性指标时, VIP 值 > 1 的有峰 1、2 (芦丁)、6、18、16、11、12、15 和峰 4; 以 ABTS⁺ 为抗氧化活性指标时, VIP 值 > 1 的峰依次为峰 2 (芦丁)、1、6、18、16、15、4 和峰 17。说明这些峰所代表的化学成分在抗氧化作用中发挥着重要作用。建议辐照处理过程中重点关注对两种方法抗氧化活性贡献均较大的共有组分 1、2 (芦丁)、6 的含量变化情况。

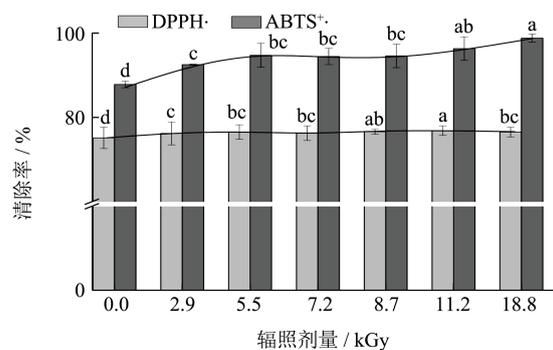


图 6 不同剂量辐照多花黄精抗氧化活性

Fig.6 Antioxidant activity of *Polygonatum cyrtoneuma* Hua irradiated with different doses

注: 不同剂量辐照之间的小写字母表示有显著差异 ($P < 0.05$)。

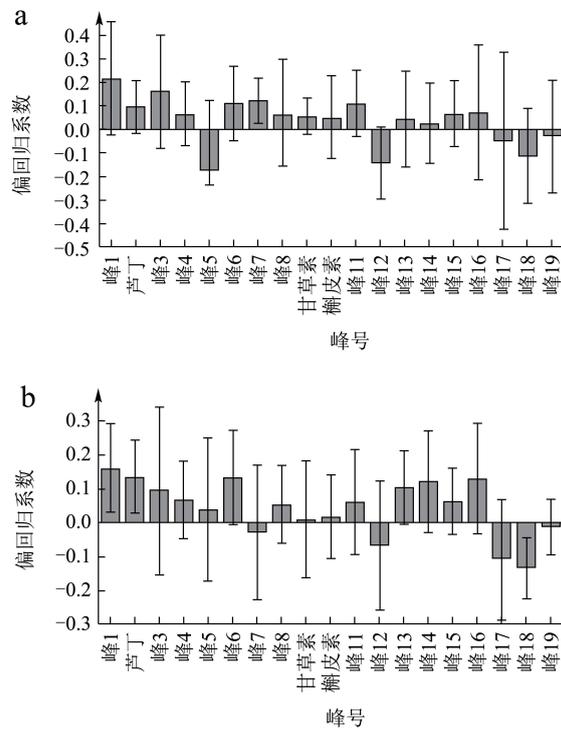


图7 抗氧化活性和共有峰面积的偏回归系数

Fig.7 Partial regression coefficients of antioxidant activity and common peak area

注:(a) DPPH 自由基清除率;(b) ABTS⁺ 自由基清除率。

下同。

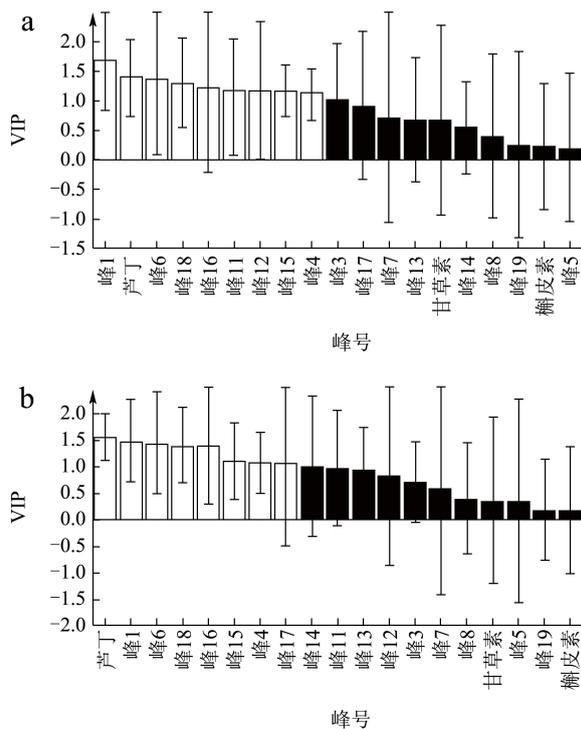


图8 抗氧化活性和共有峰面积间的VIP值

Fig.8 VIP values between antioxidant activity and common peak area

3 结论

本研究通过指纹图谱结合化学计量学的方法,考察电子束辐照对多花黄精品质影响,结果表明辐照处理前后多花黄精指纹图谱的相似度高于 0.972,剂量低于 18.8 kGy 的电子束辐照处理,其指纹图谱的整体差异不明显,但多花黄精中部分化学成分含量会发生变化;通过 OPLS-DA 分析,筛选出 8 个与辐照相关的差异物质,分别是峰 5、17、19、2 (芦丁)、峰 7、18、9 (甘草素) 和 10 (槲皮素)。聚类结果表明多花黄精的指纹图谱与辐照剂量之间有密切的相关性。抗氧化试验结果显示,电子束辐照能增强多花黄精的抗氧化活性,18.8 kGy 剂量辐照后其抗氧化活性最强。“谱-效关系”分析筛选出芦丁、槲皮素、甘草素等 13 种成分与抗氧化活性呈正相关,其中共有组分 1、2 (芦丁)、6 为强抗氧化关联物质,其含量变化情况可作为电子束辐照多花黄精的关键控制点之一。该研究从药材质量和药效两个方面描述电子束辐照对多花黄精品质的影响,研究结果可为多花黄精电子束辐照技术的应用提供理论支持,也可为其他名贵中药材电子束辐照质量评价和辐照工艺提供方法参考。

参考文献

- [1] 国家药典委员会.中华人民共和国药典.一部[M].中国医药科技出版社,2015, 306.
- [2] WANG Y, LIU N, XUE X, et al. Purification, structural characterization and *in vivo* immunoregulatory activity of a novel polysaccharide from *Polygonatum sibiricum* [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 160: 688-694.
- [3] 任洪民,邓亚玲,张金莲,等.药用黄精炮制的历史沿革、化学成分及药理作用研究进展[J].中国中药杂志,2020, 45(17):4163-4182.
- [4] 王敏,乔玉双,吴澎.黄精食用价值及其加工利用研究进展[J].中国果菜,2022,42(2):8-13,20,7.
- [5] 李计萍. γ 射线辐照灭菌法在中药及其制剂中应用现状和相关问题讨论[J].中国中药杂志,2007,19:2078-2081.
- [6] 中华人民共和国卫生部.卫药发[1997].第38号 60Co辐射中药灭菌剂量标准(内部试行) [S].
- [7] 商飞飞,吕晓华,王晓慧,等.电子束辐照对八角和桂皮灭菌效应的影响[J].食品科技,2021,46(5):58-63.
- [8] 唐艺文,陈谦,王钢,等.高能电子束辐照对杜仲叶品质的影响研究[J].核农学报,2023,37(5):962-70.
- [9] 付孟,王丹,王钢,等.电子束辐照对三七粉主要成分及指

- 纹图谱的影响[J].食品工业科技,2023,44(16):99-106.
- [10] 付孟,王丹,何毅,等.电子束辐照对大黄品质及抗氧化活性的影响[J].核农学报,2022,36(9):1789-96.
- [11] 徐胜,屈曾义,毕健丽,等.基于BP-ANN优化提取HPLC特征图谱测定3种黄精辐照前后黄酮含量变化[J].食品工业科技,2021,42(5):257-64.
- [12] 黄赵刚,梁豆豆,李飞龙,等. ^{60}Co - γ 射线辐照对黄精中微生物及多糖的影响[J].中成药,2019,41(8):1957-1959.
- [13] 胡钟芳.质谱技术在中药指纹图谱研究中的应用[J].云南化工,2020,47(7):28-9,31.
- [14] 白洁,迟玉明,金红宇,等.《中药辐照灭菌技术指导原则》解读[J].中成药,2017,39(7):1537-1538.
- [15] BIKRANI S, JIMÉNEZ-CARVELO A M, NECHAR M, et al. Authentication of the geographical origin of margarines and fat-spread products from liquid chromatographic UV-absorption fingerprints and chemometrics [J]. Foods, 2019, 8(11): 588.
- [16] CHENG C H, SEAL A G, MACRAE E A, et al. Identifying volatile compounds associated with sensory and fruit attributes in diploid *Actinidia chinensis* (kiwifruit) using multivariate analysis [J]. Euphytica, 2011, 181: 179-195.
- [17] 李东香,关荣发,黄海智,等.3种新疆沙棘黄酮的提取优化及抗氧化活性对比[J].中国食品学报,2023,23(4):157-167.
- [18] JO Y J, CHO H S, CHUN J Y. Antioxidant activity of β -cyclodextrin inclusion complexes containing trans-cinnamaldehyde by DPPH, ABTS and FRAP [J]. Food Science and Biotechnology, 2021, 30(6): 807-814.
- [19] 徐远芳,彭玲,李鹏辉,等.基于谱效分析评价电子束辐照灭菌对山银花药材质量的影响[J].核农学报,2022,36(4):745-753.
- [20] 徐攀,贾鑫,高鹏,等.基于正交偏最小二乘判别分析电子束辐照对黄精抗氧化活性的影响[J].食品安全质量检测学报,2023,14(12):274-282.
- [21] KOIKE A, BARREIRA J C M, BARROS L, et al. Edible flowers of *Viola tricolor* L. as a new functional food: Antioxidant activity, individual phenolics and effects of gamma and electron-beam irradiation [J]. Food Chemistry, 2015, 179(15): 6-14.
- [22] 张育贵,张淑娟,吴红伟,等.基于HPLC指纹图谱结合化学计量学的甘草微波制与传统炮制的差异研究[J].天然产物研究与开发, 2021,33(5):791-801.
- [23] VILLAVICENCIO A L C H, HELENO S A, CALHELHA R C, et al. The influence of electron beam radiation in the nutritional value, chemical composition and bioactivities of edible flowers of *Bauhinia variegata* L. var. candida alba Buch.-Ham from Brazil [J]. Food Chemistry, 2018, 241(15): 163-170.
- [24] WANG S, LI Y, QU Y, et al. Enhancing effects of ^{60}Co irradiation on the extraction and activities of phenolic components in edible *Citri sarcodactylis Fructus* [J]. Food Chemistry, 2023, 417(15): 135919.
- [25] 杨耘,卢雪蕊,宋平顺,等.甘草HPLC指纹图谱及抗氧化活性的谱效关系[J].药物分析杂志,2022,42(4):607-617.