

不同产地玫瑰花氨基酸成分分析与评价

王从成¹, 毛艺蓓^{1,2}, 刘圣金³, 戴仕林³, 严宝飞^{1*}

(1. 江苏卫生健康职业学院中西医结合学院, 南京 211800; 2. 徐州医科大学临床医学院, 徐州 221004;
3. 南京中医药大学药学院, 南京 210023)

摘 要: **目的** 建立测定玫瑰花氨基酸成分的超高效液相色谱-串联三重四极杆质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem triple quadrupole mass spectrometry, UPLC-TQ/MS), 为不同产地玫瑰花溯源和品质评价提供思路。**方法** 采用 UPLC-TQ/MS 结合多元统计学方法对 7 个产地 50 批玫瑰花样品中的 20 种氨基酸类成分进行定量分析与聚类分析(hierarchical clustering analysis, HCA)、主成分分析(principal components analysis, PCA)和正交偏最小二乘法分析(orthogonal partial least squares discriminant analysis, OPLS-DA)。**结果** 玫瑰花中含有丰富的氨基酸类成分, 包括 8 种人体必需氨基酸, 其中谷氨酸(glutamic acid, Glu)、天冬酰胺(asparagine, Asn)、酪氨酸(tyrosine, Tyr)、丝氨酸(serine, Ser)等含量较高, 焦谷氨酸(pyroglutamic acid, Pyr)、亮氨酸-缬氨酸(leucoil-valine, Leu-Val)、甲硫氨酸(methionine, Met)和 γ -氨基丁酸(γ -aminobutyric acid, GABA)含量较低。不同产地玫瑰花氨基酸含量差异较大。HCA、PCA 和 OPLS-DA 结果显示, 相同产地玫瑰花品质相似, 不同产地品质差异较大。从氨基酸成分角度综合评价, 四川双流和河北围场的玫瑰花品质较好。OPLS-DA 结果进一步显示 Asn、Glu、谷氨酰胺(glutamine, Gln)、Ser 为不同产地玫瑰花的主要差异成分, 提示不同产地诸多生态因子可能主要干预玫瑰花中 Asn、Glu、Gln、Ser 的形成与积累, 从而造成品质差异。**结论** 本研究首次建立不同产地玫瑰花中氨基酸类成分的分析方法, 结果可为玫瑰花产地溯源、质量控制与品质评价提供有益参考。

关键词: 玫瑰花; 不同产地; 氨基酸成分; 超高效液相色谱-串联三重四极杆质谱法; 多元统计学

Analysis and evaluation of amino acid components in *Rosa rugosa* Thunb. from different regions

WANG Cong-Cheng¹, MAO Yi-Bei^{1,2}, LIU Sheng-Jin³, DAI Shi-Lin³, YAN Bao-Fei^{1*}

(1. College of Integrated Chinese and Western Medicine, Jiangsu Health Vocational College, Nanjing 211800, China;
2. School of Clinical Medicine, Xuzhou Medical University, Xuzhou 221004, China; 3. College of Pharmacy,
Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210023, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of amino acids in *Rosa rugosa* Thunb. by ultra performance liquid chromatography-tandem triple quadrupole mass spectrometry (UPLC-TQ/MS), and provide ideas for the traceability and quality evaluation of *R. rugosa* Thunb. from different origins. **Methods** The quantitative analysis, hierarchical clustering analysis (HCA), principal component analysis (PCA) and orthogonal

基金项目: 江苏省大学生创新创业计划项目(201914255003Y)

Fund: Supported by the Jiangsu College Student Innovation and Entrepreneurship Training Program (201914255003Y)

*通信作者: 严宝飞, 硕士, 讲师, 主要研究方向为中药资源化学。E-mail: baofei@163.com

*Corresponding author: YAN Bao-Fei, Master, Lecturer, Jiangsu Health Vocational College, No.69, Huangshanling Road, Pukou District, Nanjing 211800, China. E-mail: baofei@163.com

partial least squares discriminant analysis (OPLS-DA) of the 20 kinds of amino acids in 50 batches of *R. rugosa* Thunb. from 7 regions were carry out by UPLC-TQ/MS combined with multivariate statistical analysis. **Results** *R. rugosa* Thunb. was rich in amino acids including 8 kinds of essential amino acids, the content of glutamic acid (Glu), asparagine (Asn), tyrosine (Tyr) and serine (Ser) was higher, while the content of pyroglutamic acid (Pyr), leucyl-valine (Leu-Val), methionine (Met) and γ -aminobutyric acid (GABA) was lower. The content of amino acids in *R. rugosa* Thunb. from different regions was quite different. HCA, PCA and OPLS-DA results showed that the qualities of *R. rugosa* Thunb. from the same region were similar, but the qualities of *R. rugosa* Thunb. from different regions varied greatly. The qualities of *R. rugosa* Thunb. from Shuangliu and Weichang were better according to the comprehensive evaluation of the composition of amino acids. OPLS-DA results further showed that Asn, Glu, glutamine (Gln) and Ser were the major differential components of *R. rugosa* Thunb. from different regions, suggesting that many ecological factors from different regions might mainly interfere with the formation and accumulation of Asn, Glu, Gln and Ser in *R. rugosa* Thunb., resulting in quality differences. **Conclusion** In this study, the UPLC-TQ/MS established for the first time for the analysis of amino acids in *R. rugosa* Thunb. from different regions, which can provide useful reference for the traceability and quality control of *R. rugosa* Thunb.

KEY WORDS: *Rosa rugosa* Thunb.; different regions; amino acid components; ultra performance liquid chromatography-tandem triple quadrupole mass spectrometry; multivariate statistical analysis

0 引言

玫瑰花为蔷薇科蔷薇属植物玫瑰(*Rosa rugosa* Thunb.)的花蕾,自明代《食物本草》后为历代所记载,有着十分悠久的食用及药用历史,其性甘味微苦,具有行气解郁、和血、止痛之药力,主要用于肝胃气痛、月经不调、食少呕恶等^[1]。玫瑰花在药品、食品、化妆品等领域均有广泛的应用,且其需求量仍在不断扩大^[2]。为了满足相关产业需求,我国山东、河北、安徽、新疆和江苏等地均有大规模的玫瑰花栽培生产,但不同生长地域的地形地貌、土壤、气候等自然生态因素很大程度上会对玫瑰花的品质产生影响^[3]。因此,开展玫瑰花产地溯源,加强对玫瑰花的质量控制和品质评价具有重要意义。

诸多报道显示,玫瑰花中含有黄酮类、酚酸类、萜类、氨基酸类、核苷等多种化学成分,且各成分化学结构复杂、作用途径多样、作用靶点各异,共同形成其独特的食用与药用价值^[4-6]。目前,2020版《中华人民共和国药典》中的玫瑰花条目暂无“含量测定”等项目,其明确的、可标记的特征成分仍未确定,这极大地限制了玫瑰花质量控制与品质评价方面的发展^[7-8]。

氨基酸类化学成分是构成蛋白质和肽基本组成单位的一类有机小分子物质,具有多种生物活性,是功能性食品发挥其食用与药用价值的重要物质基础^[9-11]。此外,氨基酸类成分可用于分辨物质来源^[12],并已成功用于黑木耳、桑叶蛋白等天然产物产地溯源和品质评价中^[13-14]。常用于氨基酸类成分检测的方法主要有分光光度法、氨基酸分析仪法、高效液相色谱法等,但分光光度法存在衍生化时间长、稳定性差等局限性,氨基酸分析仪法也存在测定时间长、分辨率易下降

等缺点,高效液相色谱法存在测定结果易受衍生副产物干扰等缺点^[15],而超高效液相色谱-串联三重四极杆质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem triple quadrupole mass spectrometry, UPLC-TQ/MS)无需衍生化处理,且具有样品处理简单、分析通量高、分析时间短、分析复杂样品时干扰小、高灵敏度、低检测限等诸多优点,并已成功用于多种天然产物中氨基酸类成分的同时定量^[15-17]。

玫瑰花中富含氨基酸等营养物质^[4],但当前仅有文献报道玫瑰花游离氨基酸总含量的研究,尚无基于不同产地玫瑰花样品的氨基酸成分的区域差异性报道^[18-19],故本研究首次采用 UPLC-TQ/MS 技术结合多元统计学方法对我国不同产地玫瑰花中的 20 种氨基酸类成分进行分析与评价,以期对玫瑰花产地溯源和质量控制与品质评价提供有益参考。

1 材料与方法

1.1 实验原料

50 批玫瑰花样品(收集时间为 2020 年 5~8 月),信息见表 1,经南京中医药大学刘圣金教授鉴定为蔷薇科植物玫瑰 *R. rugosa* Thunb.的干燥花蕾,所得样品粉碎后过 40 目筛,于 4 °C 条件下贮存备用。每批样品称取 2 g 左右置于快速水分测定仪中,由室温程序升温至 105 °C 后稳定 20 min,即得样品含水率。

1.2 材料与试剂

对照品:亮氨酸-缬氨酸(leucyl-valine, Leu-Val)、 γ -氨基丁酸(γ -aminobutyric acid, GABA)、焦谷氨酸(pyroglutamic acid, Pyr)、天冬酰胺(asparagine, Asn)(质量分数大于 98%,上海麦克林生化科技有限公司);亮氨酸(leucine, Leu)、异亮氨酸

(isoleucine, Ile)、丙氨酸(alanine, Ala)、苯丙氨酸(phenylalanine, Phe)、色氨酸(tryptophan, Trp)、缬氨酸(valine, Val)、酪氨酸(tyrosine, Tyr)、脯氨酸(proline, Pro)、赖氨酸(lysine, Lys)、苏氨酸(threonine, Thr)、甲硫氨酸(methionine, Met)、谷氨酸(glutamic acid, Glu)、牛磺酸(taurine, Tau)、丝氨酸(serine, Ser)、谷氨酰胺(glutamine, Gln)、鸟氨酸盐酸盐(ornithine, Orn)(质量分数大于 98%, 中国食品药品检定研究院)。

FBS25PES020 型 0.22 μm 滤膜(南通费特柏滤膜有限公司); 乙腈、甲酸(色谱级, 德国 Merck 公司); 超纯水(18.2 MΩ)为实验室自制。

表 1 50 批不同产地玫瑰花样品信息
Table 1 Fifty batches of *R. rugosa* Thunb. from different regions

编号	产地	含水率/%
S1~S8	新疆和田	4.59~11.47
S9~S17	甘肃永登	4.60~11.75
S18~S31	山东平阴	5.58~10.75
S32~S34	江苏浦口	5.02~8.640
S35~S40	云南安宁	4.87~10.39
S41~S44	四川双流	4.44~11.18
S45~S50	河北围场	8.66~11.44

1.3 仪器与设备

LC-30AD 型超高效液相色谱仪、8050 型三重四极杆质谱仪(日本 Shimadzu 公司); BT125D 型十万分之一电子分析天平(德国 Sartorius 公司); Milli-Q 纯水机(美国 Milli-pore 公司); KQ-250E 型超声波清洗器(昆山禾创超声仪器有限公司); Pico 17 型离心机(美国 Thermo Fisher Scientific 公司); DHG-9070A 型电热鼓风干燥箱(上海善志仪器设备有限公司); ATS-SF-720A 型水分测定仪(上海埃提森科技有限公司)。

1.4 实验方法

1.4.1 对照品溶液制备

精密称取适量 20 种氨基酸对照品, 加入 10%乙腈制成 Leu-Val、Tau、Trp、Ala、Leu、Ile、Phe、GABA、Pyr、Tyr、Lys、Val、Pro、Thr、Glu、Met、Ser、Gln、Asn、Orn 质量浓度分别为 0.026、0.141、0.152、0.156、0.188、0.209、0.170、0.078、0.009、0.137、0.115、0.174、0.184、0.253、0.557、0.113、0.227、0.196、0.705、0.144 mg/mL 的混合对照品母液(4 °C 贮藏), 随后稀释成系列浓度混合对照品溶液, 用于线性关系考察。

1.4.2 供试品溶液制备

结合前期研究及文献报道确定样品提取方法为^[16-17]: 精密称定各玫瑰花样品 0.6 g, 置于 50 mL 具塞锥形瓶中, 精密加入 25 mL 水后精密称定重量, 室温静置后超声提取 30 min (25 °C、250 W、40 kHz), 冷却至室温并加水补足失重, 取出摇匀, 13000 r/min 离心 10 min, 取上清液过 0.22 μm 滤膜即得。

1.4.3 色谱条件

色谱柱: Waters UHPLC BEH Amide 色谱柱(100 mm×

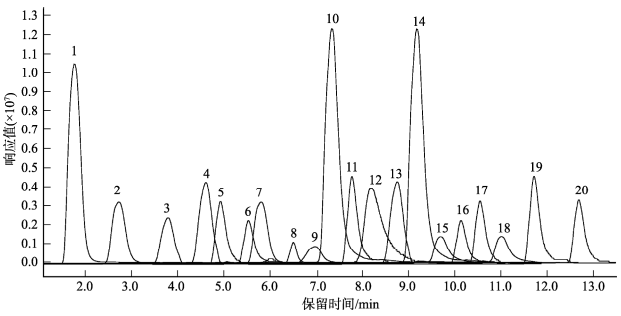
2.1 mm, 3.5 μm); 流动相: A 相为 0.1%甲酸水溶液, B 相为乙腈; 梯度洗脱(0~1.5 min, 90% B; 1.5~8 min, 90%~70% B; 8~12 min, 70%~40% B; 12~14 min, 40% B; 14~14.1min, 40%~90% B; 14.1~17 min, 90% B); 进样量: 2 μL; 柱温: 30 °C; 流速: 0.4 mL/min。

1.4.4 质谱条件

电喷雾离子源(electrospray ionization, ESI)正负离子模式; 毛细管电压 4000 V; 脱溶剂气流速 10.0 L/min, 温度 300 °C; 雾化气流速 3.0 L/min; 加热气流速 10.0 L/min; 多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式下测定目标分析物。20 种氨基酸质谱参数见表 2, MRM 色谱图见图 1, 其中 Q1 为一级四级杆预偏置电压, Q3 为三级四级杆预偏置电压。

表 2 20 种氨基酸质谱参数
Table 2 MS parameters for 20 kinds of amino acids

编号	分析物	保留时间/min	离子对(<i>m/z</i>)	Q1/Q3/V	碰撞电压/eV
1	Leu-Val	1.85	231.40>86.20	10/17	15
2	Tau	2.93	126.30>85.20	12/16	8
3	Trp	3.88	205.30>188.10	12/20	12
4	Ala	4.59	90.00>44.00	11/17	12
5	Leu	5.02	132.30>86.15	15/17	13
6	Ile	5.58	132.30>86.15	11/28	19
7	Phe	5.91	166.30>120.20	10/23	15
8	GABA	6.53	104.30>87.20	10/18	14
9	Pyr	6.98	130.25>84.15	10/18	14
10	Tyr	7.37	182.25>136.15	10/15	14
11	Lys	7.78	147.00>83.90	12/19	22
12	Val	8.27	118.35>72.20	11/14	13
13	Pro	8.70	116.35>70.15	10/29	17
14	Thr	9.30	120.30>74.10	10/14	12
15	Glu	9.71	148.30>84.10	10/16	16
16	Met	10.20	150.30>104.10	10/20	13
17	Ser	10.62	106.10>60.10	13/25	13
18	Gln	11.08	147.30>130.10	10/26	14
19	Asn	11.79	133.30>87.20	12/17	12
20	Orn	12.78	133.30>70.20	12/29	22



注: 1~20 分别对应表 1 中的 20 种的氨基酸。

图 1 混合对照品母液 20 种氨基酸 MRM 色谱图

Fig.1 MRM chromatogram for 20 kinds of amino acids in mother liquor of mixed reference solution

1.4.5 线性关系考察

精密吸取系列混合对照品溶液, 按照上述色谱和质谱条件进样, 以 20 种氨基酸对照品质量浓度(*X*, ng/mL)为横坐标, 对应的峰面积(*Y*)为纵坐标, 绘制标准曲线, 并进行线性关系考察, 基于信噪比(*S/N*=3, *S/N*=10)分别计算检出限(limits of

detection, LODs)和定量限(limits of quantitation, LOQs)。

1.4.6 精密度、重复性、稳定性和加样回收率考察

取混合对照品溶液,按照上述色谱和质谱条件分别在 1 d 和连续 3 d 重复进样 6 次,记录 20 种氨基酸成分峰面积,计算日内精密度和日间精密度。取 S1 号样品 6 份,按照上述方法制备供试品溶液,按照上述色谱和质谱条件进样,以样品中 20 种氨基酸成分含量评价重复性,在 0、4、8、12、24、48 h 进样,以样品中上述 20 种氨基酸成分含量评价稳定性。取 6 份 20 种氨基酸成分含量已知的 S1 号样品 0.1 g,分别加入与 0.1 g 样品中 20 种氨基酸成分含量相当的各对照品,按照 1.4.2 方法制备供试品溶液,按照 1.4.3 色谱和质谱条件进样,计算加样回收率。

1.4.7 样品含量测定

按照所建立的方法对 50 批不同产地玫瑰花样品进行测定,记录峰面积并计算各氨基酸含量。

1.4.8 数据处理

本研究质谱数据采用 Labsolutions v5.65 质谱工作站软件(日本 Shimadzu 公司)处理。聚类分析(hierarchical clustering analysis, HCA)、主成分分析(principal components analysis, PCA)和正交偏最小二乘法分析(orthogonal partial least squares discriminant analysis, OPLS-DA)采用 SPSS v19.0 统计软件(美国 IBM 公司)和 SIMCA v14.1(瑞典 Umetrics 公司)统计软件实施。

2 结果与分析

2.1 线性关系

线性关系结果见表 3,相关系数在 0.9964~0.9999 之间,LODs 在 0.18~14.57 ng/mL 之间,LOQs 在 0.60~48.57 ng/mL 之间,灵敏度高、检出限低、线性关系良好,满足分析要求。

表 3 20 种氨基酸线性关系考察结果
Table 3 Investigation results of the linear relationships of 20 kinds of amino acids

氨基酸	线性方程	线性范围/(ng/mL)
Leu-Val	$Y=4.72\times10^3X+1.31\times10^2$	$(2.54\sim2.60)\times10^3$
Tau	$Y=5.16\times10^4X-3.23\times10^2$	$(13.77\sim1.41)\times10^4$
Trp	$Y=2.42\times10^3X-3.84\times10^2$	$(14.84\sim1.52)\times10^4$
Ala	$Y=5.25\times10^5X+1.06\times10^3$	$(15.23\sim1.56)\times10^4$
Leu	$Y=6.67\times10^4X+1.96\times10^3$	$(18.36\sim1.88)\times10^4$
Ile	$Y=3.96\times10^6X-8.65\times10^2$	$(20.41\sim2.09)\times10^4$
Phe	$Y=1.59\times10^5X+1.91\times10^2$	$(16.60\sim1.70)\times10^4$
GABA	$Y=6.55\times10^4X+2.86\times10^2$	$(7.62\sim7.80)\times10^3$
Pyr	$Y=2.10\times10^4X+4.52\times10^2$	$(0.88\sim9.00)\times10^2$
Tyr	$Y=2.20\times10^3X+3.31\times10^2$	$(13.38\sim1.37)\times10^4$
Lys	$Y=1.87\times10^4X-5.12\times10^2$	$(11.23\sim1.15)\times10^4$
Val	$Y=1.33\times10^5X+2.56\times10^3$	$(16.69\sim1.74)\times10^4$
Pro	$Y=1.24\times10^6X+2.08\times10^3$	$(17.97\sim1.84)\times10^4$
Thr	$Y=1.80\times10^6X+9.17\times10^2$	$(24.71\sim2.53)\times10^4$
Glu	$Y=3.04\times10^5X-7.37\times10^3$	$(54.39\sim5.57)\times10^4$
Met	$Y=1.01\times10^3X+3.74\times10^2$	$(11.04\sim1.13)\times10^4$
Ser	$Y=1.01\times10^6X-9.42\times10^3$	$(22.17\sim2.27)\times10^4$
Gln	$Y=6.89\times10^5X+1.62\times10^2$	$(19.14\sim1.96)\times10^4$
Asn	$Y=4.04\times10^6X+7.84\times10^4$	$(68.85\sim7.05)\times10^4$
Orn	$Y=3.35\times10^5X+6.85\times10^2$	$(14.06\sim1.44)\times10^4$

2.2 精密度、重复性、稳定性和加样回收率

20 种氨基酸成分日内精密度和日间精密度相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)在 0.12%~2.67%和 0.11%~3.07%之间,重复性 RSDs 在 0.37%~2.91%之间,稳定性 RSDs 在 0.43%~2.84%之间,回收率均值在 96.39%~102.76%之间,回收率 RSDs 在 0.09%~3.01%之间。综上,本方法的精密度、重复性、稳定性和回收率良好,满足分析要求。

2.3 样品含量

样品含量测定结果见表 4~5 可知,玫瑰花中含有丰富的氨基酸类成分,50 批样品中均能定量出上述 20 种氨基酸类成分,其中包括 8 种人体必需氨基酸, Glu、Asn、Tyr、Ser 等含量较高,而 Pyr、Leu-Val、Met 和 GABA 含量较低。变异系数是样本数据标准差与其平均值之比,可反映数据间的离散程度,20 中氨基酸类成分的变异系数均大于 30%,其中 Pyr 含量的变异系数最大,为 74.17%,Thr 变异系数最小,为 30.03%,说明这些样品中 20 种氨基酸类成分含量离散程度较高,差异较大,提示产地对于玫瑰花中氨基酸类成分的形成与积累具有一定影响。

2.4 多元统计分析

2.4.1 聚类分析

对表 4~5 数据进行 HCA 分析,分析结果如图 2 所示。当间距为 100 时,50 批玫瑰花样品能够区分 4 类,其中四川双流和河北围场样品组成一类,新疆和田样品组成一类,甘肃永登样品组成一类,山东平阴、江苏浦口和云南安宁样品组成一类,表明四川双流和河北围场玫瑰花品质相似,山东平阴、江苏浦口和云南安宁玫瑰花品质相似,除此之外,不同产地玫瑰花品质差异较大。

2.4.2 主成分分析

对表 4~5 数据进行 PCA 分析,主成分特征值和贡献率见表 6,主成分的成分矩阵见表 7。由表 6 可知,前 2 个主成分的特征值均大于 1,说明这 2 个主成分在反映产地与玫瑰花中 20 种氨基酸类成分的相互关系中起主导作用,且 2 个主成分的累计方差贡献率为 73.09%,能够客观地体现不同产地与玫瑰花 20 种氨基酸类成分间的内在联系^[20]。由表 7 可知,主成分 1 与 Leu-Val、Trp、Ala、Leu、Ile、Phe、GABA、Tyr、Lys、Val、Pro、Thr、Glu、Ser、Orn 有较好的相关性,主成分 2 与 Trp、Met 有较好的相关性,2 个主成分能够较好地代表绝大部分氨基酸类成分的信息,故选取主成分 1 和主成分 2 进行主成分分析,获取主成分得分图,依据得分分组,将得分相近者归为一组,结果见图 3。如图 3 所示,50 批不同产地玫瑰花样品总体可分为 7 组,相同产地玫瑰花样品聚集在一起,而不同产地样品距离较远,表明相同产地玫瑰花品质相似,不同产地玫瑰花品质差异较大。

表 4 不同产地玫瑰花 20 种氨基酸成分含量测定结果 (—)($\mu\text{g/g}$, $n=3$)

No.	Leu-Val	Tau	Trp	Ala	Leu	Ile	Phe	GABA	Pyr	Tyr	Lys
S1	0.486±0.007	15.446±0.244	11.921±0.080	8.023±0.234	37.777±0.222	30.646±0.228	41.734±0.212	1.840±0.014	3.167±0.014	116.741±0.522	53.687±0.246
S2	0.857±0.025	14.852±0.032	20.079±0.386	18.508±0.206	65.765±0.268	47.677±0.263	61.349±0.137	1.410±0.035	3.721±0.029	128.738±0.336	68.541±0.063
S3	0.571±0.015	11.530±0.158	12.737±0.062	13.584±0.132	54.586±0.359	45.947±0.108	58.336±0.184	1.516±0.009	0.575±0.001	77.894±0.064	43.693±0.106
S4	0.712±0.002	10.330±0.157	15.945±0.102	13.99±0.109	48.841±0.119	37.501±0.128	80.046±0.128	2.897±0.041	3.306±0.053	96.742±0.335	52.776±0.046
S5	0.443±0.032	11.564±0.103	13.504±0.056	14.467±0.022	56.159±0.076	51.317±0.029	59.189±0.042	1.493±0.017	0.744±0.008	92.685±0.138	50.982±0.292
S6	0.745±0.017	16.284±0.147	22.044±0.090	16.729±0.195	64.617±0.274	50.372±0.213	68.131±0.237	1.130±0.029	3.251±0.208	123.982±0.237	67.285±0.085
S7	0.883±0.033	16.372±0.128	14.759±0.305	19.006±0.164	74.475±0.326	45.405±0.234	78.699±0.201	1.896±0.016	3.699±0.012	147.731±0.288	76.563±0.117
S8	0.692±0.006	13.721±0.023	15.594±0.163	15.139±0.026	55.581±0.204	41.828±0.213	64.834±0.331	1.809±0.044	2.963±0.014	110.047±0.414	59.082±0.285
S9	0.252±0.013	21.688±0.133	9.291±0.017	7.068±0.191	32.984±0.191	38.317±0.104	26.509±0.042	11.769±0.037	0.577±0.005	84.737±0.355	37.868±0.307
S10	0.668±0.012	28.784±0.135	5.623±0.072	4.355±0.074	15.809±0.146	16.425±0.081	15.756±0.226	1.325±0.047	0.121±0.005	60.538±0.177	26.395±0.311
S11	0.477±0.010	21.132±0.084	7.383±0.154	6.518±0.232	24.140±0.033	24.479±0.033	27.952±0.071	5.040±0.025	1.253±0.003	71.893±0.071	34.202±0.033
S12	0.494±0.007	17.028±0.051	7.309±0.178	7.324±0.054	23.884±0.218	21.586±0.202	34.772±0.374	3.534±0.028	2.156±0.201	71.149±0.092	36.273±0.241
S13	1.842±0.026	20.903±0.078	5.786±0.218	9.243±0.023	32.375±0.271	25.073±0.114	33.740±0.057	4.189±0.048	0.220±0.008	140.471±0.666	57.514±0.223
S14	0.572±0.032	24.958±0.069	6.503±0.191	5.436±0.032	19.975±0.272	20.452±0.182	21.854±0.194	3.183±0.033	0.687±0.001	66.216±0.274	30.299±0.273
S15	0.511±0.007	12.924±0.154	7.236±0.053	8.130±0.314	23.627±0.327	18.694±0.034	41.592±0.079	2.027±0.041	3.059±0.223	70.405±0.224	38.345±0.012
S16	1.771±0.019	3.595±0.185	9.492±0.092	8.200±0.177	38.102±0.255	29.746±0.216	36.564±0.135	5.209±0.006	1.078±0.011	115.395±0.326	54.694±0.302
S17	0.407±0.014	19.950±0.150	7.995±0.116	6.970±0.133	27.003±0.299	28.127±0.007	29.744±0.212	6.781±0.019	1.328±0.011	75.927±0.351	36.115±0.514
S18	2.463±0.020	7.005±0.180	10.518±0.136	18.561±0.194	73.071±0.674	60.860±0.246	64.868±0.068	7.648±0.013	2.178±0.002	197.235±0.159	88.245±0.231
S19	2.182±0.025	5.737±0.466	9.466±0.084	13.381±0.127	61.124±0.561	52.091±0.025	55.178±0.235	5.995±0.037	2.382±0.004	146.92±0.313	71.379±0.297
S20	2.171±0.022	5.055±0.165	6.395±0.126	12.055±0.153	56.264±0.253	39.700±0.212	47.237±0.103	5.327±0.054	2.349±0.005	130.235±0.209	60.804±0.018
S21	2.579±0.007	4.207±0.011	10.873±0.161	14.092±0.021	65.958±0.394	43.708±0.061	64.776±0.019	2.135±0.035	0.700±0.006	170.546±0.499	79.736±0.029
S22	2.297±0.002	7.325±0.143	8.296±0.117	12.517±0.095	56.392±0.361	47.274±0.018	53.684±0.216	18.643±0.017	0.550±0.003	183.067±0.224	90.391±0.255
S23	2.419±0.008	7.776±0.087	16.217±0.127	14.078±0.119	59.167±0.256	46.548±0.149	56.200±0.507	4.017±0.011	0.358±0.001	166.027±0.151	76.240±0.157
S24	1.561±0.022	20.023±0.154	9.650±0.202	12.993±0.003	54.551±0.128	44.060±0.192	44.714±0.037	13.098±0.027	0.936±0.011	168.882±0.635	68.041±0.051
S25	2.335±0.014	5.259±0.074	3.543±0.065	11.455±0.145	46.318±0.081	33.925±0.104	38.253±0.053	4.401±0.006	0.589±0.005	131.438±0.011	57.292±0.125
S26	2.282±0.015	5.803±0.128	7.568±0.078	12.924±0.012	51.759±0.117	39.543±0.043	47.908±0.036	9.692±0.021	2.697±0.205	148.510±0.414	65.732±0.299
S27	2.456±0.013	6.576±0.090	7.682±0.012	14.344±0.207	57.768±0.155	43.890±0.083	54.846±0.041	7.915±0.016	1.704±0.014	154.375±0.196	53.61±0.355
S28	2.133±0.013	11.347±0.153	10.023±0.169	14.639±0.059	62.467±0.179	50.355±0.092	56.279±0.126	9.959±0.016	1.143±0.011	158.017±0.169	66.505±0.207
S29	2.450±0.030	10.293±0.179	9.374±0.135	11.745±0.051	54.669±0.118	41.656±0.007	51.458±0.057	6.924±0.022	1.019±0.307	144.626±0.027	68.364±0.261
S30	2.771±0.014	4.278±0.033	6.211±0.138	16.829±0.195	71.056±0.083	59.005±0.229	58.315±0.231	10.269±0.021	2.657±0.013	169.881±0.406	49.610±0.026
S31	2.195±0.033	8.937±0.116	7.131±0.127	13.527±0.088	62.261±0.117	47.087±0.154	59.754±0.139	5.521±0.045	1.010±0.013	161.630±0.312	74.816±0.247
S32	1.785±0.011	12.292±0.182	24.862±0.088	19.837±0.169	90.739±0.306	76.580±0.043	82.100±0.222	8.277±0.005	0.589±0.002	173.342±0.202	86.164±0.107
S33	1.869±0.039	19.665±0.031	16.610±0.326	21.609±0.234	101.246±0.431	83.847±0.259	92.948±0.209	13.146±0.025	0.342±0.008	152.183±0.025	70.191±0.324
S34	1.051±0.004	14.773±0.149	15.531±0.144	16.099±0.108	68.148±0.102	59.253±0.257	64.165±0.093	6.840±0.037	1.784±0.001	129.922±0.403	65.304±0.072
S35	1.777±0.030	13.718±0.115	14.891±0.071	16.625±0.159	73.497±0.209	62.484±0.041	66.785±0.082	7.453±0.022	1.340±0.002	149.118±0.267	72.161±0.303
S36	2.242±0.012	11.600±0.117	14.450±0.158	18.885±0.143	84.983±0.143	70.005±0.269	75.398±0.164	7.907±0.017	0.911±0.007	169.395±0.608	79.192±0.243
S37	1.745±0.012	12.546±0.069	14.156±0.133	16.655±0.025	72.494±0.142	61.332±0.055	67.234±0.025	7.037±0.05	1.443±0.128	148.673±0.444	71.514±0.196
S38	2.204±0.034	12.167±0.197	13.684±0.099	18.327±0.014	81.752±0.267	66.854±0.263	71.997±0.113	8.163±0.009	0.785±0.014	168.253±0.346	77.389±0.297
S39	1.765±0.025	13.104±0.007	14.320±0.074	17.117±0.202	74.646±0.151	61.966±0.042	69.002±0.036	7.416±0.004	1.371±0.106	150.923±0.151	72.143±0.622

表 4(续)

No.	Leu-Val	Tau	Trp	Ala	Leu	Ile	Phe	GABA	Pyr	Tyr	Lys
S40	1.867±0.014	12.800±0.020	14.298±0.021	17.026±0.071	76.427±0.058	65.362±0.067	68.288±0.301	7.745±0.032	1.119±0.075	153.751±0.444	73.422±0.069
S41	2.590±0.031	26.886±0.031	30.945±0.442	26.925±0.247	124.774±0.054	112.685±0.199	101.611±0.085	15.442±0.003	0.642±0.003	202.077±0.039	95.754±0.327
S42	3.164±0.018	15.916±0.126	30.024±0.041	25.973±0.094	121.459±0.136	93.823±0.187	120.608±0.633	8.984±0.045	0.390±0.003	224.333±0.339	104.631±0.022
S43	1.597±0.026	7.201±0.111	14.661±0.158	32.177±0.171	149.942±0.282	136.583±0.168	109.018±0.232	12.605±0.021	0.599±0.002	191.99±0.623	87.021±0.106
S44	2.635±0.020	18.403±0.162	20.426±0.055	28.897±0.076	132.214±0.301	103.174±0.167	119.736±0.181	12.780±0.029	0.346±0.004	185.953±0.017	89.708±0.314
S45	2.342±0.033	13.471±0.067	14.076±0.208	24.531±0.159	113.702±0.301	96.612±0.403	95.508±0.192	15.956±0.039	1.370±0.222	190.082±0.028	92.829±0.053
S46	2.707±0.018	13.348±0.145	20.597±0.071	25.88±0.044	119.594±0.056	113.136±0.189	102.567±0.016	19.607±0.013	0.870±0.011	224.517±0.267	107.547±0.163
S47	2.595±0.033	18.454±0.095	16.554±0.125	26.767±0.133	124.072±0.174	111.206±0.021	103.628±0.031	13.076±0.024	0.692±0.011	208.861±0.031	100.548±0.061
S48	3.417±0.030	9.819±0.014	15.043±0.048	26.967±0.087	115.526±0.399	109.645±0.169	91.989±0.116	15.024±0.013	0.478±0.008	241.211±0.823	114.163±0.036
S49	2.755±0.004	14.293±0.091	20.477±0.124	27.437±0.126	126.088±0.297	109.381±0.061	108.246±0.096	11.958±0.008	0.540±0.012	216.598±0.449	101.924±0.066
S50	3.106±0.008	13.326±0.028	22.211±0.031	26.134±0.037	118.412±0.166	101.552±0.206	106.275±0.192	12.953±0.032	0.581±0.008	226.173±0.122	106.821±0.307
均值	1.758±0.007	13.289±0.033	13.279±0.107	16.194±0.226	69.965±0.0264	58.375±0.161	65.027±0.076	7.619±0.025	1.367±0.058	147.801±0.407	69.270±0.177
变异系数%	50.25	44.84	46.43	42.31	47.67	50.87	40.47	63.69	74.17	31.70	31.47

表 5 不同产地玫瑰花 20 种氨基酸成分含量测定结果(二)($\mu\text{g/g}$, $n=3$)

Table 5 Determination results of 20 kinds of amino acids in <i>R. rugosa</i> Thunb. from different regions (3) ($\mu\text{g/g}$, $n=3$)											
No.	Val	Pro	Thr	Glu	Met	Ser	Gln	Asn	Orn	总计	
S1	96.004±0.157	114.921±0.529	107.117±0.529	574.897±1.073	10.881±0.028	98.338±0.456	164.164±0.124	383.405±0.167	4.754±0.042	1875.950±0.417	
S2	74.013±0.319	117.000±0.555	115.315±0.415	663.852±0.472	7.471±0.056	123.491±0.587	230.082±1.245	338.761±0.505	7.071±0.115	2108.552±0.453	
S3	36.277±0.449	66.631±0.436	112.588±0.175	597.297±0.615	5.593±0.024	131.697±0.037	158.748±0.618	362.910±1.129	8.755±0.009	1801.466±1.084	
S4	48.823±0.167	92.358±0.166	108.883±0.556	483.526±0.368	4.098±0.101	107.899±0.735	105.606±0.649	348.121±0.116	10.887±0.001	1673.285±0.273	
S5	50.407±0.054	90.366±0.248	105.258±0.071	672.017±0.361	6.354±0.057	126.902±0.148	170.799±0.009	360.292±0.178	7.268±0.209	1942.210±0.981	
S6	67.663±0.351	104.261±0.606	123.375±0.322	612.226±0.825	7.604±0.153	126.794±0.108	255.717±0.674	281.327±0.696	3.682±0.029	2017.217±0.594	
S7	75.003±0.238	112.913±0.077	112.763±0.525	496.282±0.363	8.663±0.201	128.027±0.042	203.436±0.381	198.905±1.167	3.632±0.032	1819.113±0.508	
S8	57.923±0.541	98.571±0.648	108.114±0.229	546.637±0.271	6.433±0.051	116.489±0.643	172.310±0.572	286.192±1.248	7.058±0.012	1781.017±0.347	
S9	125.099±0.565	94.363±0.588	75.088±0.474	328.569±0.723	1.721±0.052	96.613±0.515	25.069±0.582	502.823±0.445	10.427±0.416	1530.833±0.696	
S10	48.713±0.527	57.243±0.242	44.045±0.239	583.703±0.863	6.836±0.002	49.766±0.181	49.681±0.527	996.349±0.607	8.281±0.032	2020.417±0.049	
S11	68.480±0.105	75.378±0.576	67.407±0.518	421.397±0.406	4.323±0.047	77.400±0.124	47.656±0.046	562.974±1.692	9.506±0.028	1558.991±0.534	
S12	50.054±0.043	74.953±0.146	75.248±0.473	386.659±0.767	4.367±0.024	81.610±0.406	57.937±0.248	376.361±0.831	9.658±0.018	1342.356±1.190	
S13	100.876±0.095	114.703±0.608	82.209±0.312	616.058±1.135	7.174±0.229	95.434±0.335	84.124±0.325	768.886±1.097	10.454±0.017	2211.272±0.656	
S14	58.597±0.197	66.311±0.086	55.726±0.225	502.550±1.129	5.580±0.008	63.583±0.134	48.669±0.455	779.662±0.119	8.893±0.037	1789.704±0.747	
S15	31.628±0.385	74.528±0.031	83.089±0.486	351.920±1.119	4.412±0.003	85.821±0.168	68.218±0.586	189.748±0.852	9.81±0.003	1125.722±0.587	
S16	119.249±0.107	96.519±0.499	80.749±0.027	513.896±0.938	2.149±0.041	70.673±0.342	80.281±0.481	574.629±0.888	6.404±0.002	1848.394±1.035	
S17	81.211±0.033	81.565±0.644	72.581±0.549	378.875±1.169	3.470±0.029	85.208±0.505	43.554±0.448	480.719±0.597	9.863±0.229	1477.393±0.388	
S18	195.674±0.115	147.101±0.036	171.622±0.282	863.862±0.141	2.691±0.015	174.263±0.736	172.555±0.536	1124.154±0.529	19.612±0.539	3404.184±0.803	
S19	165.727±0.137	113.524±0.437	126.942±0.243	815.751±0.523	2.159±0.017	124.689±0.803	178.069±0.256	895.190±0.268	16.504±0.029	2864.389±0.731	
S20	155.395±0.391	106.543±0.339	108.615±0.156	579.793±1.155	2.139±0.023	98.252±0.207	109.633±0.397	891.719±1.318	8.986±0.008	2428.668±0.937	
S21	105.337±0.098	105.453±0.039	110.489±0.172	707.715±0.896	2.521±0.056	98.289±0.239	136.456±0.179	988.370±0.509	4.114±0.102	2718.053±0.099	
S22	142.982±0.389	135.754±0.739	122.863±0.743	492.935±0.171	1.951±0.035	148.949±0.588	87.648±0.276	958.151±0.838	15.443±0.018	2587.115±0.315	

表 5(续)

No.	Val	Pro	Thr	Glu	Met	Ser	Gln	Asn	Orn	总计
S23	114.464±0.644	106.592±0.502	104.251±0.052	1014.344±0.317	3.243±0.017	103.026±0.369	124.895±0.426	738.326±0.189	7.811±0.005	2766.001±0.995
S24	140.798±0.328	133.290±0.498	131.070±0.039	828.141±1.001	1.490±0.041	151.896±0.394	96.395±0.585	617.460±0.718	13.751±0.021	2552.798±0.328
S25	142.468±0.731	106.130±0.587	108.895±0.162	764.195±0.403	2.112±0.014	103.995±0.134	120.665±0.233	691.752±0.947	14.561±0.013	2389.583±0.648
S26	140.996±0.007	142.696±0.298	131.908±0.535	684.263±0.929	2.176±0.045	122.879±0.037	108.672±0.874	1126.652±0.892	9.819±0.203	2864.480±0.603
S27	150.412±0.497	129.065±0.209	128.634±0.509	760.699±0.436	2.484±0.048	119.781±0.066	141.259±0.346	1007.792±0.423	9.957±0.019	2855.250±0.893
S28	132.792±0.061	130.755±0.726	121.109±0.352	675.873±0.554	2.810±0.035	141.464±0.605	119.181±0.619	737.270±1.363	11.695±0.302	2515.816±1.324
S29	129.609±0.039	121.719±0.613	100.245±0.299	708.291±0.062	2.060±0.028	104.311±0.714	116.563±0.376	964.990±0.918	10.121±0.007	2660.487±0.681
S30	207.207±0.526	142.158±0.262	147.726±0.415	822.295±0.762	1.959±0.024	157.059±0.332	137.678±0.236	716.958±1.487	15.042±0.022	2798.964±0.268
S31	142.133±0.071	108.457±0.384	105.574±0.246	695.664±0.935	2.559±0.024	122.096±0.186	126.756±0.137	638.151±1.254	6.553±0.021	2391.815±1.184
S32	83.132±0.394	158.463±0.314	125.093±0.444	573.526±0.529	3.712±0.029	185.721±0.385	138.711±0.731	336.679±1.195	7.779±0.016	2189.384±0.205
S33	86.262±0.304	114.537±0.451	111.583±0.156	540.744±0.466	2.234±0.049	187.457±0.311	157.478±0.346	411.096±0.306	8.447±0.013	2193.494±0.931
S34	104.001±0.386	123.577±0.448	125.958±0.316	651.285±0.841	5.725±0.052	147.652±0.131	164.483±0.647	438.714±1.319	11.497±0.025	2215.764±1.058
S35	124.025±0.507	131.848±0.358	128.065±0.482	754.819±0.008	4.902±0.006	152.812±0.134	141.553±0.471	622.578±1.447	13.026±0.003	2553.478±0.774
S36	125.027±0.603	135.779±0.232	131.688±0.137	803.572±0.234	4.106±0.043	163.869±0.159	137.230±0.021	700.815±0.321	11.122±0.223	2748.176±0.199
S37	122.456±0.236	131.013±0.324	128.279±0.362	738.789±0.449	4.917±0.034	150.022±0.377	135.049±0.633	613.908±0.528	12.461±0.039	2511.722±0.733
S38	124.492±0.238	135.073±0.648	130.355±0.117	801.644±0.018	3.916±0.044	161.535±0.466	130.213±0.727	680.330±0.875	11.172±0.031	2700.306±0.043
S39	118.595±0.187	130.083±0.613	127.683±0.016	727.367±0.226	4.619±0.025	153.586±0.464	139.347±0.373	582.868±0.792	11.989±0.022	2479.911±0.947
S40	129.440±0.423	135.666±0.034	129.989±0.493	768.389±0.715	4.966±0.052	155.453±0.549	133.235±0.318	636.651±0.182	12.585±0.035	2598.480±0.074
S41	195.787±0.195	203.863±0.494	199.405±0.133	709.771±0.689	8.262±0.051	279.511±0.262	124.908±0.029	429.028±1.088	22.769±0.034	2913.636±0.895
S42	93.202±0.548	162.131±0.377	160.660±0.061	851.268±0.799	4.963±0.113	211.652±0.003	137.673±0.167	518.315±1.068	9.922±0.032	2899.089±0.989
S43	173.776±0.139	242.016±0.189	200.106±0.155	734.883±0.452	12.750±0.324	256.801±0.586	95.176±0.687	488.892±0.341	9.931±0.016	2957.726±0.608
S44	91.238±0.045	132.836±0.023	162.394±0.415	887.195±1.027	2.365±0.045	249.967±0.562	222.564±0.715	496.346±0.878	12.434±0.018	2971.610±0.797
S45	192.567±0.401	218.020±0.405	194.839±0.026	841.711±0.217	2.898±0.001	233.482±0.066	167.529±0.263	723.651±0.325	23.482±0.438	3258.660±0.902
S46	189.981±0.077	183.053±0.045	174.088±0.195	919.709±0.655	3.279±0.035	243.902±0.245	143.758±0.552	556.545±1.158	26.539±0.061	3191.224±1.166
S47	217.121±0.086	207.419±0.118	185.779±0.195	1308.281±0.24	6.150±0.048	263.946±0.255	164.487±0.703	851.094±1.154	31.172±0.538	3961.900±0.176
S48	170.297±0.142	210.227±0.366	180.573±0.031	1597.988±0.681	5.205±0.044	268.315±0.136	134.344±0.136	587.011±0.524	24.218±0.302	3921.459±0.751
S49	160.787±0.518	198.557±0.576	178.926±0.534	1108.662±1.038	6.697±0.039	246.052±0.487	138.973±0.731	635.787±0.272	19.39±0.028	3433.527±0.559
S50	140.694±0.099	186.698±0.564	172.587±0.124	1106.717±1.172	4.627±0.045	236.549±0.448	140.557±0.328	568.277±0.035	18.041±0.003	3312.291±0.618
均值	117.978±0.164	128.054±0.502	123.951±0.222	711.410±0.085	4.516±0.030	147.700±0.155	129.795±0.285	615.352±0.743	11.967±0.101	2454.667±0.760
变异系数%	40.51	32.99	30.03	33.13	53.89	40.56	36.99	38.57	49.29	25.93

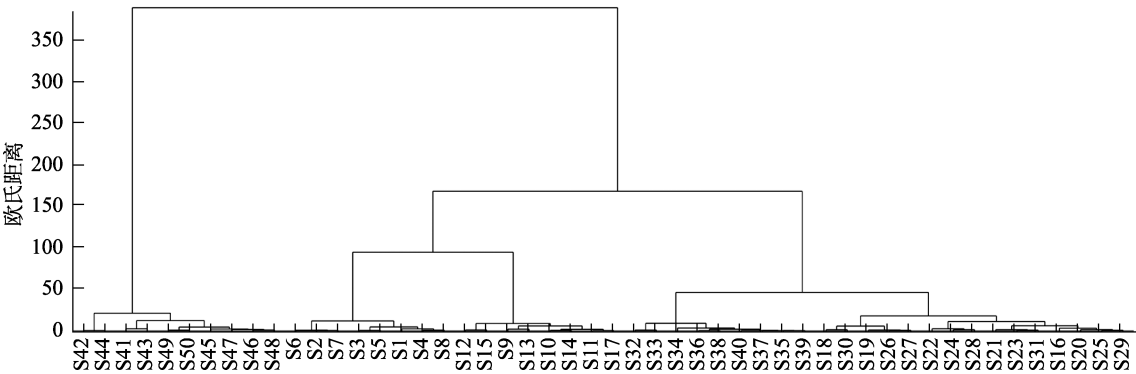


图 2 不同产地玫瑰花样品聚类分析
Fig.2 Hierarchical clustering analysis of *R. rugosa* Thunb. from different regions

以 3 个主成分得分与其方差贡献率乘积之和, 得出不同产地玫瑰花样品氨基酸类成分总主成分因子得分值 F (综合评价函数为: $F=57.53\%F_1+15.56\%F_2+8.64\%F_3$)^[21], 结果见表 8。由表 8 可知, 四川双流和河北围场玫瑰花得分排名靠前, 所以从氨基酸类成分综合考虑四川双流和河北围场玫瑰花品质较好。

表 6 不同产地玫瑰花主成分特征值和贡献率
Table 6 Principal component eigenvalue and contribution rates of *R. rugosa* Thunb. from different regions

主成分	特征值	方差贡献率/%	累计方差贡献率/%
1	11.51	57.53	57.53
2	3.11	15.56	73.09
3	1.73	8.64	81.73

表 7 不同产地玫瑰花主成分成分矩阵
Table 7 Principal component matrix of *R. rugosa* Thunb. from different regions

氨基酸	主成分			氨基酸	主成分		
	1	2	3		1	2	3
Leu-Val	0.78	-0.47	0.17	Lys	0.94	0.01	0.12
Tau	-0.14	0.39	-0.76	Val	0.71	-0.53	0.07
Trp	0.64	0.61	-0.07	Pro	0.93	-0.03	-0.06
Ala	0.94	0.27	0.04	Thr	0.95	0.06	0.12
Leu	0.96	0.21	-0.02	Glu	0.79	-0.20	0.10
Ile	0.95	0.18	-0.14	Met	0.08	0.71	-0.12
Phe	0.89	0.34	0.05	Ser	0.96	0.15	-0.15
GABA	0.75	-0.32	-0.36	Gln	0.43	0.45	0.61
Pyr	-0.31	0.33	0.64	Asn	0.10	-0.85	0.10
Tyr	0.94	-0.16	0.12	Orn	0.71	-0.31	-0.27

2.4.3 正交偏最小二乘法分析

对表 4~5 数据进行 OPLS-DA 分析, 以确定不同产地玫瑰花之间的主要差异氨基酸类成分^[22], 结果见图 4。如图 4 所示, 50 批玫瑰花样品总体可以分成 7 组, 相同产地玫瑰花样品聚集在一起, 而不同产地样品距离较远, 表明相同产地玫

瑰花品质相似, 不同产地玫瑰花品质差异较大, 这与 PCA 结果一致; Asn、Glu、Gln、Ser 的 VIP 值大于 1, 这 4 种氨基酸类成分为不同产地玫瑰花样品之间的主要差异成分。

3 结论与讨论

本研究结果表明, 玫瑰花中含有丰富的氨基酸类成分, 其中包括 8 种人体必需氨基酸, 氨基酸类成分可能是玫瑰花发挥其食用与药用价值的重要基础。玫瑰花中 Glu、Asn、Tyr、Ser 的含量高于其余氨基酸类成分, Pyr、Leu-Val、Met、GABA 的含量低于其余氨基酸类成分, 提示这些成分可作为鉴定玫瑰花的特征性成分。不同产地玫瑰花样品氨基酸类成分种类差异不大, 但含量差异较大, 如河北围场玫瑰花中 9 种氨基酸和总氨基酸含量最高, 而甘肃永登玫瑰花中 12 种氨基酸和总氨基酸含量最低, 且最高和最低含量之间差异数倍, 提示区域性的土壤、水文等诸多生态因子可能干预玫瑰花中氨基酸类成分的形成与积累, 进而对其品质产生影响, 同时这些氨基酸类成分的差异可作为玫瑰花产地溯源的依据。HCA、PCA 和 OPLS-DA 结果显示, 相同产地玫瑰花聚集在一起, 不同产地则较为分散, 提示相同产地玫瑰花品质相似, 不同产地玫瑰花品质存在差异。OPLS-DA 结果进一步显示, Asn、Glu、Gln、Ser 为不同产地玫瑰花分散的主要指标, 提示不同产地诸多生态因子可能主要干预玫瑰花中 Asn、Glu、Gln、Ser 成分的形成与积累, 从而造成品质差异, 亦提示这 4 种差异成分可作为玫瑰花质量控制与品质评价指标。综合评价结果显示, 四川双流和河北围场玫瑰花综合得分排名靠前, 提示从氨基酸类成分综合考虑四川双流和河北围场玫瑰花品质较好。

综上, 本研究基于覆盖玫瑰花主产地的玫瑰花样品, 建立了不同产地玫瑰花中 20 种氨基酸类成分的 UPLC-TQ/MS 同时测定方法, 并结合 HCA、PCA 和 OPLS-DA 多元统计学方法进行分析与评价, 研究结果可为玫瑰花的产地溯源、质量控制与品质评价提供有益参考。

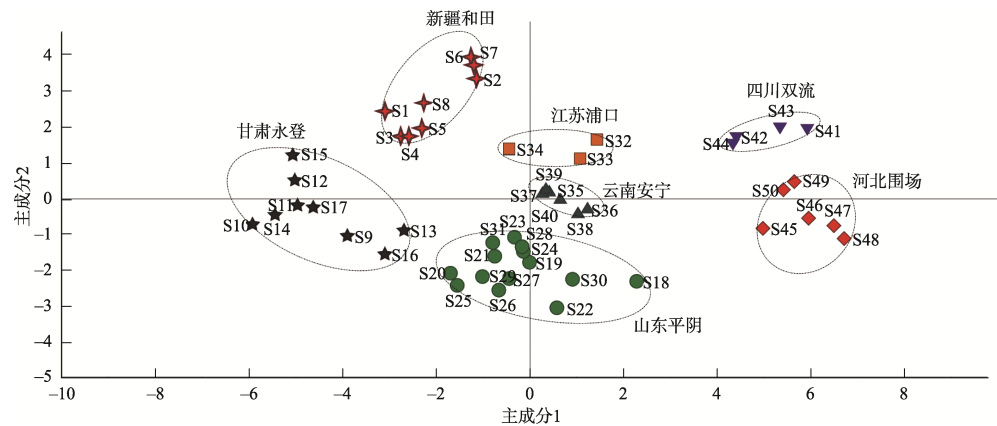


图 3 不同产地玫瑰花样品主成分得分图
Fig.3 Principal component score chart of *R. rugosa* Thunb. from different regions

表 8 不同产地玫瑰花主成分综合评价得分

Table 8 Comprehensive evaluation scores of principal components of <i>R. rugosa</i> Thunb. from different regions											
编号	主成分因子			<i>F</i>	排序	编号	主成分因子			<i>F</i>	排序
	<i>F</i> ₁	<i>F</i> ₂	<i>F</i> ₃				<i>F</i> ₁	<i>F</i> ₂	<i>F</i> ₃		
S43	1.57	1.15	-0.62	1.03	1	S8	-0.67	1.52	0.88	-0.07	26
S48	1.98	-0.63	-0.21	1.02	2	S23	-0.10	-0.61	0.58	-0.10	27
S41	1.75	1.13	-2.08	1.00	3	S28	-0.05	-0.76	0.05	-0.14	28
S47	1.91	-0.42	-0.81	0.97	4	S21	-0.22	-0.91	1.33	-0.15	29
S49	1.66	0.28	-0.51	0.96	5	S27	-0.13	-1.26	1.09	-0.18	30
S50	1.60	0.15	-0.31	0.91	6	S31	-0.24	-0.70	0.65	-0.19	31
S46	1.76	-0.30	-0.74	0.90	7	S5	-0.68	1.13	0.16	-0.20	32
S42	1.30	0.99	-0.32	0.87	8	S22	0.17	-1.72	-0.40	-0.21	33
S44	1.28	0.89	-0.20	0.86	9	S4	-0.76	1.00	0.68	-0.23	34
S45	1.46	-0.47	-0.15	0.76	10	S26	-0.20	-1.45	1.20	-0.23	35
S32	0.42	0.95	-0.26	0.37	11	S24	-0.04	-0.83	-1.01	-0.24	36
S18	0.67	-1.30	1.42	0.31	12	S1	-0.92	1.40	0.75	-0.24	37
S6	-0.37	2.25	1.51	0.27	13	S3	-0.82	1.00	-0.03	-0.32	38
S7	-0.36	2.13	1.31	0.24	14	S29	-0.30	-1.23	0.38	-0.33	39
S2	-0.34	1.91	1.56	0.24	15	S20	-0.50	-1.18	1.25	-0.36	40
S33	0.32	0.65	-0.94	0.20	16	S25	-0.46	-1.37	0.59	-0.43	41
S36	0.36	-0.16	0.16	0.20	17	S16	-0.91	-0.87	0.53	-0.61	42
S38	0.30	-0.24	0.01	0.14	18	S13	-0.79	-0.50	-1.14	-0.63	43
S40	0.19	-0.01	-0.03	0.11	19	S15	-1.50	0.70	0.04	-0.75	44
S39	0.10	0.15	0.09	0.09	20	S12	-1.48	0.30	-0.69	-0.86	45
S35	0.12	0.10	0.02	0.09	21	S17	-1.36	-0.13	-1.43	-0.93	46
S30	0.27	-1.27	1.35	0.07	22	S9	-1.15	-0.59	-2.18	-0.94	47
S37	0.08	0.09	0.13	0.07	23	S11	-1.46	-0.10	-1.43	-0.98	48
S34	-0.13	0.79	0.11	0.06	24	S14	-1.60	-0.25	-1.78	-1.12	49
S19	0.00	-1.01	1.57	-0.02	25	S10	-1.75	-0.40	-2.13	-1.25	50

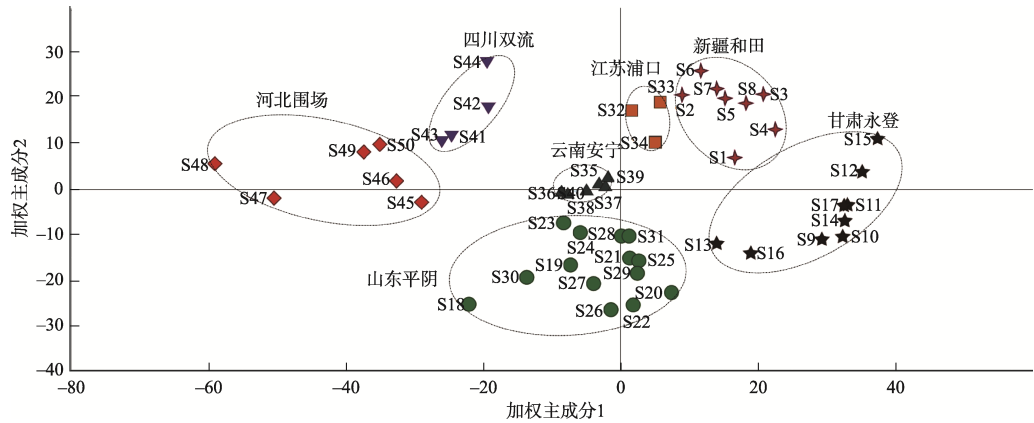


图 4 不同产地玫瑰花样品 OPLS-DA 得分图
Fig.4 OPLS-DA scores chart of *R. rugosa* Thunb. from different regions

参考文献

- [1] 李明,田永云,刘泗明,等. 中药玫瑰花的本草学考证[J]. 时珍国医国药, 2009, 20(4): 952-953.
- [2] 王庆颖,张志锋,吕露阳,等. 花类药食同源中药安全性评价的研究进展[J]. 中草药, 2021, 52(3): 864-872.
- [3] 何冬梅,王海,陈金龙,等. 中药微生态与中药道地性[J]. 中国中药杂志, 2020, 45(2): 290-302.
- [4] 蒋朝辉,石振萍,邵士俊,等. 玫瑰花醇提部位荧光特性研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(4): 1475-1480.
- [5] 刘嘉,赵庆年,曾庆琪. 玫瑰花的化学成分及药理作用研究进展[J]. 食品与药品, 2019, 21(4): 328-332.
- [6] 高嘉宁,张丹,龙伟,等. 玫瑰花主要化学成分和药理作用研究进展[J]. 化学工程与装备, 2021, (3): 205-206.
- [7] 徐月阳,甘均龙,史军杰,等. 玫瑰花破壁饮片 HPLC 指纹图谱及不同工艺样品比较研究[J]. 现代中药研究与实践, 2021, 35(4): 56-61.
- [8] 蒋朝辉,石振萍,邵士俊,等. 中药玫瑰花化学成分及质量评价方法研究进展[J]. 甘肃中医药大学学报, 2021, 38(1): 86-91.
- [9] 段金殿. 中药资源化学: 理论基础与资源循环利用[M]. 北京: 科学出版社, 2015.
- [10] 于永辉,籍国霞,臧恒昌. 中药中氨基酸分析测定技术研究进展[J]. 食品与药品, 2014, 16(5): 371-373.
- [11] LUCCHESI G, STUFANO A, TROST B, et al. Peptidology: Short amino acid modules in cell biology and immunology [J]. Amino Acids, 2007, 33(4): 703-707.
- [12] SHEN F, YING Y, LI B, et al. Multivariate classification of rice wines according to ageing time and brand based on amino acid profiles [J]. Food Chem, 2011, 129(2): 565-569.
- [13] 刘炜,刘行,杨晓凤,等. 不同产地黑木耳中氨基酸含量的测定及主成分分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(20): 8068-8075.
- [14] 王芳,乔璐,张庆庆,等. 桑叶蛋白氨基酸组成分析及营养价值评价[J]. 食品科学, 2015, 36(1): 225-228.
- [15] 陈雪,梁克红,朱宏,等. 游离氨基酸检测方法及其应用[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(18): 7298-7304.
- [16] 杨文潮,杨洁,段金殿,等. 南五味子中氨基酸类成分分析评价[J]. 中药材, 2016, 39(2): 342-347.
- [17] 严宝飞,朱邵晴,宿树兰,等. 不同产地黄芩茎叶中氨基酸类成分的 UPLC-TQ-MS 分析与评价[J]. 药物分析杂志, 2018, 38(7): 1165-1173.
- [18] 施帅,宋慧,马利华. 乳酸菌发酵对玫瑰花营养成分及其抗氧化性[J]. 食品工业, 2019, 40(10): 168-170.
- [19] 董迎春,石可可,马晓磊,等. 4 种花茶 VC、游离氨基酸含量及亚硝酸盐清除能力的研究[J]. 安徽农业通报, 2019, 25(21): 15-17.
- [20] 王宝怡,王培强,李晓晗,等. 基于电子鼻技术对不同季节山东绿茶香气的分析[J]. 现代食品科技, 2020, 36(10): 284-289.
- [21] 严宝飞,富莹雪,宿树兰,等. 不同产地黄芩茎叶无机元素的 ICP-MS 分析与评价[J]. 中草药, 2018, 49(22): 5418-5425.
- [22] 严辉,谢舒平,濮宗进,等. 基于 UPLC-PDA 指纹图谱及多成分含量的化学模式识别法评价大黄质量[J]. 中草药, 2020, 51(18): 4755-4762.

(责任编辑: 郑丽于梦娇)

作者简介



王从成, 硕士, 讲师, 主要研究方向为
中医药治未病研究。

E-mail: 3224002035@qq.com



严宝飞, 硕士, 讲师, 主要研究方向为
中药资源化学。

E-mail: baofei@163.com