

蜘蛛香 HPLC 指纹图谱及化学模式识别研究

程盛勇¹, 付洋¹, 郁林娜¹, 尹航², 刘兴赋¹, 罗喜荣^{1*}, 杨军^{3*} (1. 贵州医科大学药学院, 贵阳 550025; 2. 贵州医科大学附属医院, 贵阳 550004; 3. 中国科学院地球化学研究所, 贵阳 550081)

摘要: 目的 建立蜘蛛香 HPLC 指纹图谱, 为其质量控制提供科学依据。方法 采用 Diamonsil[®] C₁₈ 色谱柱(4.6 mm × 250 mm, 5 μm), 乙腈(A) - 0.1% 甲酸水溶液(B) 为流动相梯度洗脱, 检测波长为 327 nm(0 ~ 33 min)、256 nm(33 ~ 90 min), 体积流量为 1.0 mL · min⁻¹, 柱温为 30 °C。通过相似性评价、聚类分析(HCA)、主成分分析(PCA)、偏最小二乘判别分析(PLS-DA) 对 25 批蜘蛛香指纹图谱进行分析。结果 建立了 25 批蜘蛛香 HPLC 指纹图谱, 标定了 36 个共有峰, 指认了 9 个共有峰, 其中 18 批样品相似度大于 0.9, 所有样品可分成 2 类, 发现缬草三酯、乙酰缬草三酯、异绿原酸 A 等 6 个差异较大的成分。结论 HPLC 指纹图谱结合化学模式识别能较好地反映蜘蛛香的整体质量, 可为蜘蛛香质量控制和评价提供参考。

关键词: 蜘蛛香; 指纹图谱; 波长切换; 聚类分析; 主成分分析; 偏最小二乘判别分析; 化学模式识别

doi: 10.11669/cpj.2019.06.011 中图分类号: R284 文献标志码: A 文章编号: 1001-2494(2019)06-0489-05

HPLC Fingerprint and Chemical Pattern Recognition of *Valeriana jatamansi*

CHENG Sheng-yong¹, FU Yang¹, YU Lin-na¹, YIN Hang², LIU Xin-fu¹, LUO Xi-rong^{1*}, YANG Jun^{3*} (1. School of Pharmaceutical Sciences, Guizhou Medical University, Guiyang 550025, China; 2. The Affiliated Hospital of Guizhou Medical University, Guiyang 550004, China; 3. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China)

ABSTRACT: OBJECTIVE To establish the HPLC fingerprint of *Valeriana jatamansi* and provide a reference for its effective quality control. **METHODS** The HPLC-DAD analysis was performed on Diamonsil[®] C₁₈ column (4.6 mm × 250 mm, 5 μm), with acetonitrile (A) - 0.1% formic acid (B) solution as the mobile phase for gradient elution, the detection wavelength was set at 327 nm (0 - 33 min) and 256 nm (33 - 90 min), the flow rate was 1.0 mL · min⁻¹, and the column temperature was maintained at 30 °C. The fingerprints of 25 batches of *Valeriana jatamansi* samples were analyzed by similarity analysis, hierarchical clustering analysis (HCA), principal component analysis (PCA), and orthogonal partial least squares discriminant analysis (PLS-DA). **RESULTS** The fingerprints of 25 batches of *Valeriana jatamansi* samples were established. There were 36 common peaks in the fingerprints and nine common peaks were identified by reference substances. The fingerprints similarity of 18 batches of samples was over 0.9, and the samples were classified into two groups. Six components were the main markers that cause differences in different batches of samples, including valepotriate, acevaltrate, isochlorogenic acid A, and some others. **CONCLUSION** HPLC fingerprint combined with recognition of chemical pattern can reflect the intrinsic quality of *Valeriana jatamansi*, which may provide reference for the quality control and evaluation of *Valeriana jatamansi*.

KEY WORDS: *Valeriana jatamansi* Jones; fingerprint; wavelength switching; hierarchical clustering analysis; principal component analysis; partial least square discriminant analysis; chemical pattern recognition

蜘蛛香又名马蹄香、老虎七、土细辛、心叶缬草等, 系败酱科缬草属植物蜘蛛香(*Valeriana jatamansi* Jones) 的干燥根茎和根, 主要分布于贵州、云南、四川、广西等地区, 在《本草纲目》中即有记载, 其性温、味辛、微苦, 具有镇静安神、理气止痛、消炎止泻、祛风除湿等功效, 是唯一被《中国药典》2015 年版收录的缬草类生药, 其质量控制主要是 TLC 法鉴别缬

草三酯和乙酰缬草三酯, 无含量测定项^[1]。蜘蛛香化学成分丰富, 主要含有挥发油、环烯醚萜类、黄酮类、酚酸类等化合物, 很难用其中一种或几种化学成分来反映其药材质量^[2-10]。指纹图谱是国内外广泛认可的一种中药质量评价模式, 有关蜘蛛香的指纹图谱研究目前较少, 现有文献 [11-14] 中蜘蛛香 HPLC 指纹图谱尚存在检测波长单一、分离度较差、

基金项目: 贵州省联合基金项目资助(黔科合 LH 字[2014]7091 号); 贵州省社发攻关项目资助(黔科合 SY 字[2015]3032 号); 贵州省中药现代化专项项目资助(黔科合 ZY 字[2012]3010 号)

作者简介: 程盛勇, 男, 硕士研究生 研究方向: 药物新剂型新技术研究 * 通讯作者: 罗喜荣, 女, 教授 研究方向: 药物新剂型新技术及天然药物化学研究 Tel: (0851) 88416164 E-mail: 1341323603@qq.com; 杨军, 男, 副研究员 研究方向: 药物分析 Tel: (0851) 88416164 E-mail: yjsfe@sohu.com

共有峰及指认的化合物少、未能全面表征其化学成分类型、缺乏区分识别研究等不足。

为全面评价蜘蛛香的整体质量,本实验采用波长切换法建立了蜘蛛香 HPLC 指纹图谱,结合相似度评价、聚类分析、主成分分析及偏最小二乘判别分析等模式识别方法,寻找样品间的主要差异标记物,为蜘蛛香质量标准提升研究和临床应用提供科学依据。

1 仪器与试剂

Agilent 1260 高效液相色谱仪(美国安捷伦公司);BSA224S 型电子天平(赛多利斯科学仪器有限公司);KQ3200E 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);FW177 型中草药粉碎机(天津市泰斯特仪器有限公司)。

缬草三酯(纯度 98.21% 批号 wkq16011203)、乙酰缬草三酯(纯度 98.86% 批号 wkq16072004)(四川维克奇生物科技有限公司);橙皮苷(纯度 95.3% 批号 110721-201316 中国食品药品研究院);新绿原酸(纯度 99.37% 批号 MUST-45011412)、绿原酸(纯度 99.39% 批号 MUST-45041814)、咖啡酸(纯度 99.99% 批号 MUST-45090803)、异绿原酸 A(纯度 98.82% 批号 MUST-45042518)、异绿原酸 B(纯度 99.05% 批号 MUST-45081411)、异绿原酸 C(纯度 99.84% 批号 MUST-45081414)(成都曼思特生物科技有限公司);乙腈、甲醇为色谱纯;水为娃哈哈纯净水;其余试剂均为分析纯。蜘蛛香药材为产地采集或药材市场购买,经贵州医科大学药学教研室覃容贵教授鉴定为败酱科植物蜘蛛香(*Valeriana jatamansi* Jones)的干燥根茎及根,见表 1。

2 方法与结果

2.1 色谱条件

色谱柱: Diamonsil[®] C₁₈ (4.6 mm × 250 mm, 5 μm);流动相: 乙腈(A) -0.1% 甲酸水溶液(B),梯度洗脱(0 ~ 20 min, 12% ~ 30% A; 20 ~ 23 min, 30% ~ 40% A; 23 ~ 25 min, 40% A; 25 ~ 33 min, 40% ~ 53% A; 33 ~ 90 min, 53% ~ 85% A);体积流量: 1 mL · min⁻¹;检测波长: 0 ~ 33 min 为 327 nm, 33 ~ 90 min 为 256 nm;柱温: 30 °C;进样量: 20 μL。

2.2 溶液的制备

2.2.1 混合对照品溶液的制备 精密称取各对照品适量,加甲醇溶解并稀释成每 1 mL 分别含新绿原酸 6 μg、绿原酸 41.8 μg、咖啡酸 4.4 μg、异绿原酸 B 21 μg、橙皮苷 22 μg、异绿原酸 A 16.5 μg、异绿原酸

表 1 蜘蛛香样品信息

Tab. 1 Sample information of *Valeriana jatamansi*

No.	Source(in Chinese)	Collection time
S1	Dafang Guizhou(贵州大方)	20121123
S2	Guanling Guizhou (贵州关岭)	20171008
S3	Guilin Guangxi (广西桂林)	20160609
S4	Guiyang Guizhou (贵州贵阳)	20130415
S5	Fenghuang Hunan (湖南凤凰)	20120309
S6	Guiyang Guizhou (贵州贵阳)	20170917
S7	Guiyang Guizhou (贵州贵阳)	20170609
S8	Huishui Guizhou (贵州惠水)	20170607
S9	Huishui Guizhou (贵州惠水)	20160903
S10	Huishui Guizhou (贵州惠水)	20170609
S11	Huishui Guizhou (贵州惠水)	20170807
S12	Huishui Guizhou (贵州惠水)	20170603
S13	Huishui Guizhou (贵州惠水)	20170808
S14	Huishui Guizhou (贵州惠水)	20170808
S15	Huishui Guizhou (贵州惠水)	20160507
S16	Huishui Guizhou (贵州惠水)	20160610
S17	Baishan Jilin(吉林白山)	20161127
S18	Kaili Guizhou(贵州凯里)	20170826
S19	QingChuan Sichuan(四川青川)	20170616
S20	Tongren Guizhou(贵州铜仁)	20120411
S21	Baoshan Yunnan(云南保山)	20170819
S22	Baoshan Yunnan(云南保山)	20170819
S23	Changshun Guizhou(贵州长顺)	20170607
S24	Changshun Guizhou(贵州长顺)	20170609
S25	Zhenfeng Guizhou(贵州贞丰)	20170818

C 15 μg、乙酰缬草三酯 20 μg、缬草三酯 80 μg 的混合对照品溶液。

2.2.2 供试品溶液的制备 取本品粉末(过 60 目筛) 0.2 g 置棕色 EP 管中,加入体积分数 70% 甲醇 10 mL,称定重量,于 37 °C 超声(功率 150 W,频率 40 kHz) 处理 40 min,放置至室温,称定重量,用体积分数 70% 甲醇补足减失的重量,经 0.45 μm 微孔滤膜滤过,即得。

2.3 方法学考察

2.3.1 精密度试验 取 S7 样品按“2.2.2”项下方法制备供试品溶液,按“2.1”项下色谱条件连续进样 6 次,以 35 号峰(缬草三酯)为参照峰,计算各共有峰相对保留时间及相对峰面积,结果各共有峰的相对保留时间 RSD < 1.06%,相对峰面积 RSD < 3.85%,表明仪器精密度良好。

2.3.2 重复性试验 取 S7 样品按“2.2.2”项下方法平行制备 6 份供试品溶液,按“2.1”项下色谱条件进样,以 35 号峰(缬草三酯)为参照峰,计算各共有峰相对保留时间及相对峰面积,结果各共有峰的相对保留时间 RSD < 1.11%,相对峰面积 RSD < 3.81%,说明方法重复性良好。

2.3.3 稳定性试验 取 S7 样品按“2.2.2”项下方法制备供试品溶液,分别于 0、3、6、9、12、24 h 按“2.1”项

下色谱条件进样,以 35 号峰(缬草三酯)为参照峰,计算各共有峰相对保留时间及相对峰面积。结果各共有峰的相对保留时间 RSD < 1.96%,相对峰面积 RSD < 3.87%。表明样品在 24 h 内稳定性良好。

2.4 指纹图谱的建立

2.4.1 共有峰的标定 取表 1 样品按“2.2.2”项下方法制备供试品溶液,按“2.1”项下色谱条件进样,将各样本色谱图导入中药色谱指纹图谱相似度评价系统(2012 年版)软件,以 S7 样品色谱图为参照图谱,时间窗宽度设为 0.1 min,采用中位数法生成对照图谱,经多点校正后进行色谱峰匹配和叠加,标定了 36 个共有峰,见图 1。

2.4.2 指纹图谱分析 根据各共有峰的紫外光谱特征,可将蜘蛛香指纹图谱分为 2 个区: I 区(保留时间 0~33 min) 26 个共有峰的最大吸收波长在 327 nm 左右,主要为酚酸类和黄酮类成分; II 区(保留时间 33~90 min) 10 个共有峰的最大吸收波长在 256 nm 左右,主要为环烯醚萜类成分。通过对照品保留时间和紫外光谱比对确认了 9 个共有峰,即 4 号峰为新绿原酸,5 号峰为绿原酸,10 号峰为咖啡酸,16 号峰为异绿原酸 B,17 号峰为橙皮苷,18 号峰为异绿原酸 A,19 号峰为异绿原酸 C,33 号峰为乙酰缬草三酯,35 号峰为缬草三酯,见图 2。

2.4.3 参照峰的选择 缬草三酯色谱峰在色谱图中分离度良好,峰面积最大,峰形稳定,为所有样品共有,故确定其为参照峰。以缬草三酯为参照峰,计算各样本共有峰相对保留时间及相对峰面积,结果各共有峰的相对保留时间 RSD < 2.01%,表明各批次间样品共有峰出峰时间较稳定;相对峰面积 RSD 为 0~288.64%,说明各批次间样品化学成分含量差异较大。

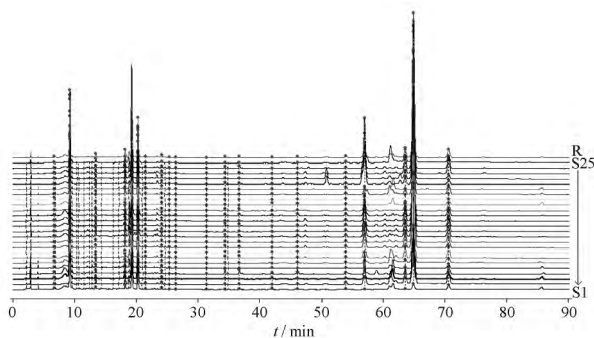


图 1 25 批蜘蛛香 HPLC 指纹图谱

Fig. 1 HPLC Fingerprint of 25 batches of *Valeriana jatamansi* samples

2.4.4 相似度分析 应用中药色谱指纹图谱相似度评价系统(2012 年版)软件计算各样本的相似度,见表 2。结果除 S1、S3、S4、S5、S17、S20、S22 外,其余 18 批样品相似度 > 0.9,说明各批次间样品质量存在一定差异。

2.5 化学模式识别

2.5.1 聚类分析 将各样本共有峰峰面积导入 SIMCA 14.1 软件进行聚类分析,见图 3。结果表明,蜘蛛香样品可分为 2 类, I 类包括 S1、S3、S4、S5、S6、S8、S17、S19、S20, II 类包括 S2、S7、S9、S10、

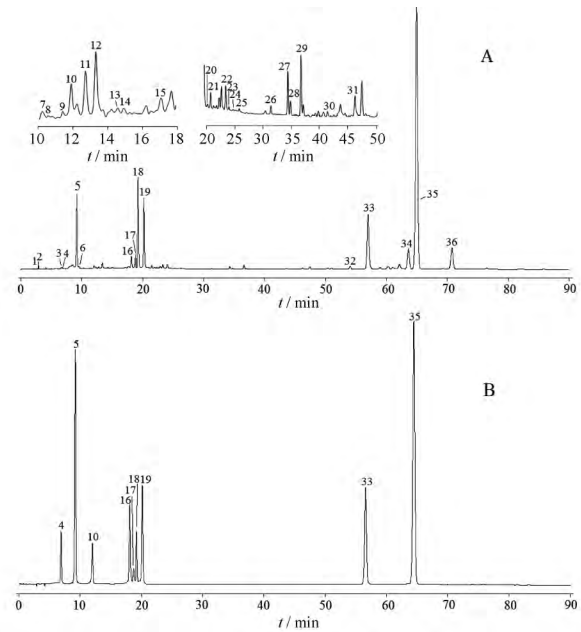


图 2 蜘蛛香样品(A)和混合对照品(B) HPLC 图

4 - 新绿原酸; 5 - 绿原酸; 10 - 咖啡酸; 16 - 异绿原酸 B; 17 - 橙皮苷; 18 - 异绿原酸 A; 19 - 异绿原酸 C; 33 - 乙酰缬草三酯; 35 - 缬草三酯

Fig. 2 HPLC Chromatograms of mixed reference substances (A) and *Valeriana jatamansi* sample (B)

4 - neochlorogenic acid; 5 - chlorogenic acid; 10 - caffeic acid; 16 - isochlorogenic acid B; 17 - hesperidin; 18 - isochlorogenic acid A; 19 - isochlorogenic acid C; 33 - acevaltrate; 35 - valepotriate

表 2 25 批蜘蛛香相似度评价

Tab. 2 Similarity evaluation of 25 batches of *Valeriana jatamansi* samples

No.	Similarity	No.	Similarity	No.	Similarity
S1	0.489	S10	0.984	S19	0.982
S2	0.979	S11	0.996	S20	0.366
S3	0.844	S12	0.992	S21	0.918
S4	0.886	S13	0.990	S22	0.893
S5	0.406	S14	0.997	S23	0.992
S6	0.927	S15	0.971	S24	0.987
S7	0.992	S16	0.989	S25	0.985
S8	0.977	S17	0.813		
S9	0.987	S18	0.971		

S11、S12、S13、S14、S15、S16、S18、S21、S22 S23、S24、S25。

2.5.2 主成分分析 将各样本共有峰峰面积导入 SIMCA 14.1 软件进行主成分分析,见图 4。结果表明,前 3 个主成分的累积方差贡献率为 88.98%,可将蜘蛛香样品分为 2 组,与聚类分析结果一致; I 类样品位于二、三象限比较集中,II 类样品分布于一、四象限较为分散,II 类样品综合评分(0.24~22.71)高于 I 类样品(-7.62~-27.21)。

2.5.3 偏最小二乘判别分析 将各样本共有峰峰面积导入 SIMCA 14.1 软件进行偏最小二乘判别分析,见图 5。结果 PLS-DA 模型主成分回归系数 $Q^2=0.721$ 、模型区分参数 $R^2Y=0.970$ 、矩阵结实率 $R^2X=0.978$ 均 >0.5 ,说明该模型对 2 组样本的区分程度和预测能力较强,可用于蜘蛛香药材的鉴别

区分。PLS-DA 模型中的 VIP 值可反映色谱峰的贡献程度,以 $VIP > 1$ 为标准,35 号峰(缬草三酯)、33 号峰(乙酰缬草三酯)、18 号峰(异绿原酸 A)、34 号峰、19 号峰(异绿原酸 C)、5 号峰(绿原酸)可能是导致不同批次间样品质量差异的主要标记物。比较各样品 6 种主要标记物总峰面积,结果表明,II 类样品质量优于 I 类样品,提示这 6 种主要标记物可作为蜘蛛香药材质量评价指标,见表 3。

3 讨论

3.1 实验条件的优化

3.1.1 提取溶剂的选择 本实验比较了水及体积分数 20%、40%、50%、60%、70%、80%、90%、100% 甲醇 9 种提取溶剂,以体积分数 70% 甲醇提取的样品色谱图色谱峰最多,峰形较好,可兼顾酚

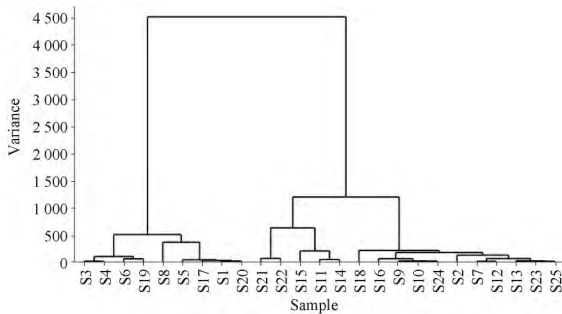


图 3 25 批蜘蛛香聚类分析树状图
Fig. 3 Dendrogram of cluster analysis for 25 batches of *Valeriana jatamansi* samples

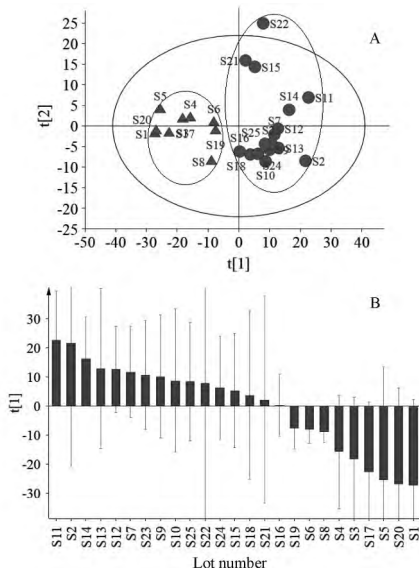


图 4 25 批蜘蛛香 PCA 得分图(A) 和柱状图(B) 为 25 批次的 *Valeriana jatamansi* 样品
Fig. 4 PCA Score scatter plot (A) and histogram (B) of 25 batches of *Valeriana jatamansi* samples

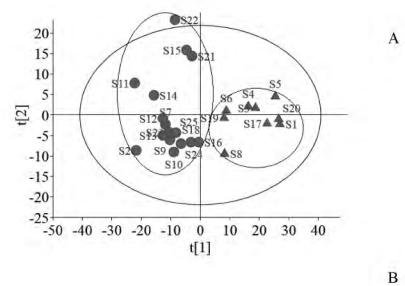


图 5 25 批蜘蛛香 PLS-DA 得分图(A) 和 VIP 图(B)。n = 36 $\bar{x} \pm s$

Fig. 5 PLS-DA Score scatter plot (A) and VIP plot (B) of 25 batches of *Valeriana jatamansi* samples. n = 36 $\bar{x} \pm s$

表 3 25 批蜘蛛香 6 种主要标记物总峰面积

Tab. 3 Total peak area of six markers of 25 batches of *Valeriana jatamansi* samples

No.	I category	No.	II category	No.	II category
S6	19 920.53	S11	37 840.88	S23	27 722.30
S19	17 505.70	S14	34 190.02	S25	27 546.46
S4	14 006.24	S2	33 509.95	S9	26 745.22
S8	13 804.15	S22	31 519.27	S21	26 074.98
S3	12 796.73	S13	29 563.68	S18	25 126.14
S17	8 185.50	S12	29 314.27	S10	25 049.18
S5	7 484.95	S15	28 967.53	S24	23 961.32
S1	5 725.69	S7	28 433.67	S16	20 437.24
S20	4 602.30				

酸类、黄酮类和环烯醚萜类成分的提取率,能更多地反映蜘蛛香化合物信息,故选择体积分数70%甲醇为提取溶剂。

3.1.2 检测波长的选择 本实验考察了206、256、284、327、350 nm波长下蜘蛛香样品色谱图特征峰,结果发现,327 nm波长下酚酸类和黄酮类成分主要集中在I区(保留时间0~33 min),256 nm波长下环烯醚萜类成分主要集中在II区(保留时间33~90 min),酚酸类和黄酮类成分与环烯醚萜类成分之间无明显交叉分布区域,因此采用波长切换法建立了蜘蛛香HPLC指纹图谱,其色谱峰较多、峰形较好、化合物信息更丰富完整。

3.1.3 流动相的选择 蜘蛛香酚酸类和黄酮类成分呈弱酸性,本实验采用乙腈-甲酸水溶液、乙腈-乙酸水溶液、乙腈-磷酸水溶液等流动相体系进行梯度洗脱,结果显示,乙腈-0.1%甲酸水溶液洗脱系统基线较平稳、色谱峰较多、峰形较好、分离效果良好。

3.2 指纹图谱评价

本实验采用相似度评价、聚类分析、主成分分析和偏最小二乘判别分析对25批蜘蛛香指纹图谱进行综合分析,建立了样品分类模型。结果表明,不同批次蜘蛛香指纹图谱形貌基本一致,即化学组成较均一,但相似度跨度较大,即化学成分含量有所不同,可能是蜘蛛香环烯醚萜类和酚酸类成分易降解或转化,采收季节、储藏环境、保存时间等因素对其化学成分含量影响较大所致,因此要保证蜘蛛香药材质量,应规范其适宜采收期、储藏条件和时间;蜘蛛香样品可分为2类,II类样品综合评分高于I类样品,分类存在产地、年份、月份交叉现象,说明分类结果与产地、年份、月份无关,可能与样品间化学成分含量差异有关;利用样品分类模型找到缬草三酯、乙酰缬草三酯、异绿原酸A、34号峰、异绿原酸C、绿原酸等影响蜘蛛香样品分组的主要差异标记物,可用于考察蜘蛛香质量优劣,建议将其作为蜘蛛香质量评价指标,提示蜘蛛香质量控制局限于缬草三酯和乙酰缬草三酯单一检测,不能准确表征其药效物质基础,应进一步研究其酚酸类和黄酮类成分对质量的影响。

3.3 小结

蜘蛛香现行质量标准较简单,已不能适应中药现代化发展要求。指纹图谱是目前药材质量控制最有效的方法之一,本实验建立了25批蜘蛛香HPLC指纹图谱,标定了36个共有峰,指认了9种成分,包括6个酚酸类、1个黄酮类、2个缬草三酯类成分,共3种化学结构类型;相似度评价结果表明,25批样品

相似度为0.366~0.997,其中18批样品相似度大于0.9;HCA和PCA分析均将所有样品分成2类,鉴别区分效果理想;PLS-DA分析发现缬草三酯、乙酰缬草三酯、异绿原酸A等6个差异较大的特征成分。与现有蜘蛛香HPLC指纹图谱比较^[13-14],本实验建立的蜘蛛香HPLC指纹图谱具有灵敏度高、分离度好、化合物信息丰富、特征性强等优点,能更全面反映蜘蛛香药材质量,可为完善蜘蛛香质量标准提供参考。

REFERENCES

- [1] Ch. P (2015) Vol I (中国药典2015年版.一部) [S]. 2015: 368-369.
- [2] YANG J, LONG Q D, LUO X R, et al. Study on extraction technology of *Valeriana jatamansi* Jones oil with supercritical CO₂ [J]. *Lishizhen Med Mater Med Res* (时珍国医国药), 2012, 23(1): 157-158.
- [3] TIAN Y F, LONG Q D, LUO X R, et al. Gas chromatography-time of flight mass spectrometry analysis of the *Valeriana jatamansi* Jones oil [J]. *Lishizhen Med Mater Med Res* (时珍国医国药), 2012, 23(4): 924-926.
- [4] LUO X R, LUO J, YANG J, et al. Determination of total valepotriates content in different parts of *Valeriana jatamansi* Jones [J]. *Anhui Agric Sci* (安徽农业科学), 2012, 40(16): 8884, 9106.
- [5] LUO X R, YUAN T H, YANG J, et al. Study on supercritical CO₂ extraction process of total valepotriates from *Valeriana jatamansi* Jones [J]. *Guangdong Agric Sci* (广东农业科学), 2012, 39(16): 119-121.
- [6] LUO X R, YUAN T H, YANG J, et al. Optimization of supercritical CO₂ method for extraction of valtrate from *Valeriana jatamansi* [J]. *Hubei Agric Sci* (湖北农业科学), 2013, 52(8): 1901-1902, 1912.
- [7] LI R, LI X P, WU Y. Quantitative determination of total flavones in *Valeriana jatamansi* Jones by UV spectrophotometry [J]. *J Liaoning Univ Tradit Chin Med* (辽宁中医药大学学报), 2008, 10(12): 149-150.
- [8] LIU K P, YANG J, LUO X R, et al. Determination of chlorogenic acid and total phenolic acid content in *Valeriana jatamansi* [J]. *Hubei Agric Sci* (湖北农业科学), 2017, 56(2): 288-290.
- [9] WANG F F, ZHANG Y M, WU S H, et al. Studies of the structure-antioxidant activity relationships and antioxidant activity mechanism of iridoid valepotriates and their degradation products [J]. *PLoS One*, 2017, 12(12): e0189198.
- [10] LIU K P, YANG J, CHENG S Y, et al. Simultaneous determination of seven components in *Valeriana jatamansi* by HPLC [J]. *J Chin Med Mater* (中药材), 2018, 41(4): 922-924.
- [11] YAO C, XIN H, LU T L, et al. UPLC fingerprint and chemical pattern recognition method of *Gardeniae Fructus* from different producing areas [J]. *Chin Pharm J* (中国药理学杂志), 2017, 52(1): 63-67.
- [12] ZHAO M, LONG H N, HE H, et al. Gas chromatographic fingerprinting of *Valeriana jatamansi* volatile oil [J]. *Herald Med* (医药导报), 2016, 35(3): 291-295.
- [13] GAO H L, TAN Y Z. Study on fingerprint of wild *Valeriana jatamansi* in Enshi prefecture [J]. *Lishizhen Med Mater Med Res* (时珍国医国药), 2013, 24(7): 1749-1751.
- [14] FU S H, YAO C F, ZHANG B, et al. Study on HPLC fingerprint of *Valeriana jatamansi* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2017, 48(21): 4537-4540. (收稿日期: 2018-07-29)