

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20241119002

引用格式: 胡前梅, 罗洋洋, 朱可欣, 等. 不同来源天冬中氨基酸组成与含量分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(1): 284–293.

HU QM, LUO YY, ZHU KX, *et al.* Analysis of amino acid composition and content in *Asparagus* from different sources [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(1): 284–293. (in Chinese with English abstract).

不同来源天冬中氨基酸组成与含量分析

胡前梅^{1,2}, 罗洋洋^{1,2}, 朱可欣^{1,2}, 张小梅^{1,2}, 秦伟瀚¹,
杜洪飞¹, 阳勇^{1,2*}, 吕伟奇^{1*}

(1. 中药新药创制川渝共建重点实验室, 重庆 400065; 2. 遵义医科大学药学院, 遵义 563000)

摘要: **目的** 探究不同来源天冬中氨基酸的种类和含量。**方法** 建立柱后茚三酮衍生光度法, 测定广西天冬、内江天冬、西南天冬中氨基酸的种类和含量, 并利用化学计量学方法进行数据分析。**结果** 内江天冬中氨基酸平均含量为 3.06%, 广西天冬中氨基酸平均含量为 3.53%, 西南天冬中氨基酸平均含量为 5.73%。内江天冬与广西天冬中的氨基酸组成和含量相近, 不同批次间含量均匀, 西南天冬与前两个来源天冬氨基酸含量存在较大差异, 不同批次间差异较大。**结论** 本研究为天冬质量评价及其道地性研究提供了科学参考。

关键词: 天冬; 氨基酸; 来源; 组成; 含量

Analysis of amino acid composition and content in *Asparagus* from different sources

HU Qian-Mei^{1,2}, LUO Yang-Yang^{1,2}, ZHU Ke-Xin^{1,2}, ZHANG Xiao-Mei^{1,2},
QIN Wei-Han¹, DU Hong-Fei¹, YANG Yong^{1,2*}, LV Wei-Qi^{1*}

(1. Sichuan-Chongqing Joint Key Laboratory of Innovation of New Drugs of Traditional Chinese Medicine, Chongqing 400065, China; 2. School of Pharmacy, Zunyi Medical University, Zunyi 563000, China)

ABSTRACT: Objective To explore the types and contents of amino acids in *Asparagus* from different sources.

Methods Post-column ninhydrin-derived photometry was established to determine the species and contents of amino acids in Guangxi, Neijiang and southwest winter, and performed data analysis using stoichiometry.

Results The average amino acid content in Neijiang was 3.06%, 3.53% in Guangxi, and 5.73% in southwest China. The amino acid composition and content in Neijiang and Guangxi were similar, and the content was uniform among different batches, the amino acid content in southwest and southwest was quite different from the first two sources, and the different batches were quite different. **Conclusion** This research provides scientific reference for quality evaluation of *Asparagus* and the study of its authenticity.

KEY WORDS: *Asparagus*; amino acid; variety; composition; content

收稿日期: 2024-11-19

基金项目: 四川省区域创新合作项目(2023YFQ0007); 重庆市科研机构绩效激励引导专项(cstc2022xj120040); 国家重点研发计划项目(2021YFD1601005-2)

第一作者: 胡前梅(1999—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为药物制剂研发与转化研究。E-mail: 2873501268@qq.com

*通信作者: 阳勇(1979—), 男, 研究员, 主要研究方向为中药化学、中药新药研发与质量标准研究。E-mail: yangychem@126.com

吕伟奇(1991—), 男, 博士, 主要研究方向为中药质量控制及药效物质基础研究。E-mail: lvweiqi1991@163.com

0 引言

天冬是百合科天门冬属植物天冬 [*Asparagus cochinchinensis* (Lour.) Merr.] 的干燥块根, 始载于《神农本草经》^[1], 具有养阴润燥, 清肺生津的功效, 可用于治疗肺燥干咳、顿咳痰黏、腰膝酸痛、骨蒸潮热等症^[2]。目前, 天门冬属植物在全世界约有 300 多个种, 其中分布在我国的主要包括 24 个种以及一些外来栽培来源^[3], 其中作为中药天冬基原的是广西天冬即药典天冬。根据研究报道, 天门冬属植物中的主要化学成分为甾体皂苷、多糖、氨基酸等^[4-5], 其中富含的氨基酸种类多达 10 余种。这些氨基酸能够快速补充人体所需的营养成分, 因此天冬除药用外, 也常作为日常食品和食品原料^[6], 氨基酸的种类和含量对天冬的品质评价具有重要参考作用。

氨基酸是构成蛋白质的基本单位, 有助于维持人体的正常生理功能, 调节机体免疫功能等, 必需氨基酸(essential amino acid, EAA)是具有合成代谢特性的营养素, 可以通过刺激肌肉蛋白质合成来增加肌肉质量和衰老过程中的肌肉损失^[7], 非必需氨基酸(non-essential amino acid, NEAA)在调节基因表达和细胞信号通路、促进膳食营养素的消化吸收、加速 DNA 和蛋白质合成、改善内分泌状况、维持酸碱平衡和增强免疫系统功能等方面发挥着重要作用^[8]。因此, 市场对含有高附加值氨基酸及其衍生物产品的需求旺盛。目前对于氨基酸的检测方法有氨基酸自动分析法、高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)、气相色谱法(gas chromatography, GC)与气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)、高效液相色谱-质谱法(high performance liquid chromatography-mass spectrometry, HPLC-MS)与高效液相色谱-串联质谱法(liquid chromatography tandem-mass spectrometry, HPLC-MS/MS)等^[9]。张剑光等^[10]建立了柱前衍生 GC-MS 测定黄精中 15 种氨基酸含量的方法。杨帅等^[11]建立了 HPLC-MS/MS 同时测定阿胶中氨基酸含量, 由于仪器设备过于昂贵, 检测成本较高, 该方法使用频率不高。氨基酸自动分析仪是针对氨基酸定量研究的特定仪器, 具有自动化程度高、灵敏度高、分析快速、结果准确等优点, 目前该方法已广泛应用于食品、农业、医药等领域。方玉凤等^[12]采用日立氨基酸分析仪测定了不同产地野生山刺玫中 14 种氨基酸的含量, 可作为山刺玫产地鉴别的重要依据。天冬作为富含氨基酸的中药材, 目前对其氨基酸种类和含量研究较少, 不利于后续资源的开发利用。本研究建立氨基酸自动分析仪快速测定方法, 该方法操作简单、快速, 适用于天冬中氨基酸的含量测定, 并将其用于分析西南天冬、内江天冬、广西天冬的氨基酸种类和含量, 通过分析不同来源天冬间的氨基酸含量差异, 筛选品质更佳的天冬, 旨在为天冬质量评价、资源开发利用及其道地性研究提供理论基础。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

天冬块根, 经重庆市中药研究院生药所瞿显友研究员鉴定为百合科植物天冬的干燥块根, 样品详细信息见表 1。

表 1 天冬样品信息

Table 1 *Asparagus* sample information

编号	批号	药材产地	来源
S1	云 DL211219-015	云南大理	西南天冬
S2	云 YX211215-006	云南玉溪	西南天冬
S3	云 DJ211218-013	云南大理	西南天冬
S4	云 LC211217-011	云南临沧	西南天冬
S5	贵 ZY211128-03	贵州遵义	西南天冬
S6	桂 XY211202-017	广西玉林	西南天冬
S7	川 NJ211222-032	四川内江	内江天冬
S8	川 NJ211221-007	四川内江	内江天冬
S9	川 NJ202312-01	四川内江	内江天冬
S10	川 NJ202312-02	四川内江	内江天冬
S11	川 NJ202312-03	四川内江	内江天冬
S12	川 NJ202312-04	四川内江	内江天冬
S13	川 NJ202312-05	四川内江	内江天冬
S14	川 NJ202312-07	四川内江	内江天冬
S15	川 NJ202312-08	四川内江	内江天冬
S16	川 NJ202312-09	四川内江	内江天冬
S17	桂 YL211204-17	广西贵港	广西天冬
S18	桂 YL211204-9	广西来宾	广西天冬
S19	桂 YL211203-8	广西玉林	广西天冬
S20	桂 YL211204-13	广西玉林	广西天冬
S21	桂 YL211204-11	广西玉林	广西天冬
S22	桂 GG211203-2	广西玉林	广西天冬
S23	桂 LB-211202-1	广西玉林	广西天冬
S24	桂 YL211204-18	广西玉林	广西天冬
S25	桂 YL211204-12	广西玉林	广西天冬
S26	桂 YL211204-16	广西玉林	广西天冬
S27	桂 GG211203-3	广西玉林	广西天冬
S28	桂 YL211204-14	广西玉林	广西天冬

盐酸[重庆川东化工(集团)有限公司]; 茚三酮显色液、浓度为 2.5 $\mu\text{mol/mL}$ 的 H 型氨基酸混合标准液[包含 18 种氨基酸: 天冬氨酸(aspartic acid, Asp)、苏氨酸(threonine, Thr)、丝氨酸(serine, Ser)、谷氨酸(glutamate, Glu)、脯氨酸(proline, Pro)、甘氨酸(glycine, Gly)、丙氨酸(alanine, Ala)、半胱氨酸(cystine, Cys)、缬氨酸(valine, Val)、蛋氨酸(methionine, Met)、异亮氨酸(isoleucine, Ile)、亮氨酸(leucine, Leu)、酪氨酸(tyrosine, Tyr)、苯丙氨酸(phenylalanine, Phe)、组氨酸(histidine, His)、赖氨酸(lysine, Lys)、精氨酸(arginine, Arg)、氨气(ammonia, NH_3)(日本和光纯药工业株式会社)。

1.2 仪器与设备

L-8800 型氨基酸自动分析仪(日本日立公司);

DHG-9146 型电热鼓风干燥箱(上海博讯医疗生物仪器股份有限公司); BJ-100 型超高速中药粉碎机(中国德清拜杰电器有限公司); BSA224S-CW 型万分之一分析天平(德国赛多利斯公司); Cascada III.I 型超纯水仪(美国 PALL 公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 标准溶液的配制

准确移取 2.5 $\mu\text{mol/mL}$ 氨基酸标准溶液 40 μL , 用 0.02 mol/L 盐酸溶液稀释至 1 mL, 混合均匀, 得到浓度为 0.1 $\mu\text{mol/mL}$ 的标准对照品溶液。

1.3.2 供试品溶液的制备

选取规格基本相同的天冬样品, 干燥后粉碎混合均匀, 过筛(四号), 称取天冬粉末 0.5 g, 精密称定, 置于 25 mL 玻璃水解管中, 精密加入 5 mL 浓度为 6.0 mol/L 的盐酸溶液, 摇匀, 封口, 称定重量。将水解管放入恒温干燥箱中, 在 110 $^{\circ}\text{C}$ 下水解 24 h, 冷却, 再称定重量, 用 6.0 mol/L 的盐酸补足减失的重量, 摇匀, 12000 r/min 离心 10 min, 精密量取上清液 0.4 mL 于蒸发皿中 50 $^{\circ}\text{C}$ 条件下烘干, 用浓度为 0.02 mol/L 盐酸溶解并定容到 10 mL 的容量瓶中, 过滤, 即得。

1.3.3 色谱条件

色谱柱: 标准分析柱(3 $\mu\text{m}\times 30\text{ mm}$, 4.6 cm); 分离柱温度: 57.0 $^{\circ}\text{C}$; 柱温: 135 $^{\circ}\text{C}$; 缓冲液流速: 0.1 mL/min; 泵

压 90~120 kg/cm²; 茚三酮流速 0.1 mL/min; 流动相为日立高速氨基酸自动分析计用缓冲液 pH-1, 日立高速氨基酸自动分析计用缓冲液 pH-2, 日立高速氨基酸自动分析计用缓冲液 pH-3, 日立高速氨基酸自动分析计用缓冲液 pH-4, 日立高速氨基酸自动分析计用缓冲液 pH-RG, 5%乙醇, 纯水; 显色液为茚三酮显色液; 进样量: 20 μL 。

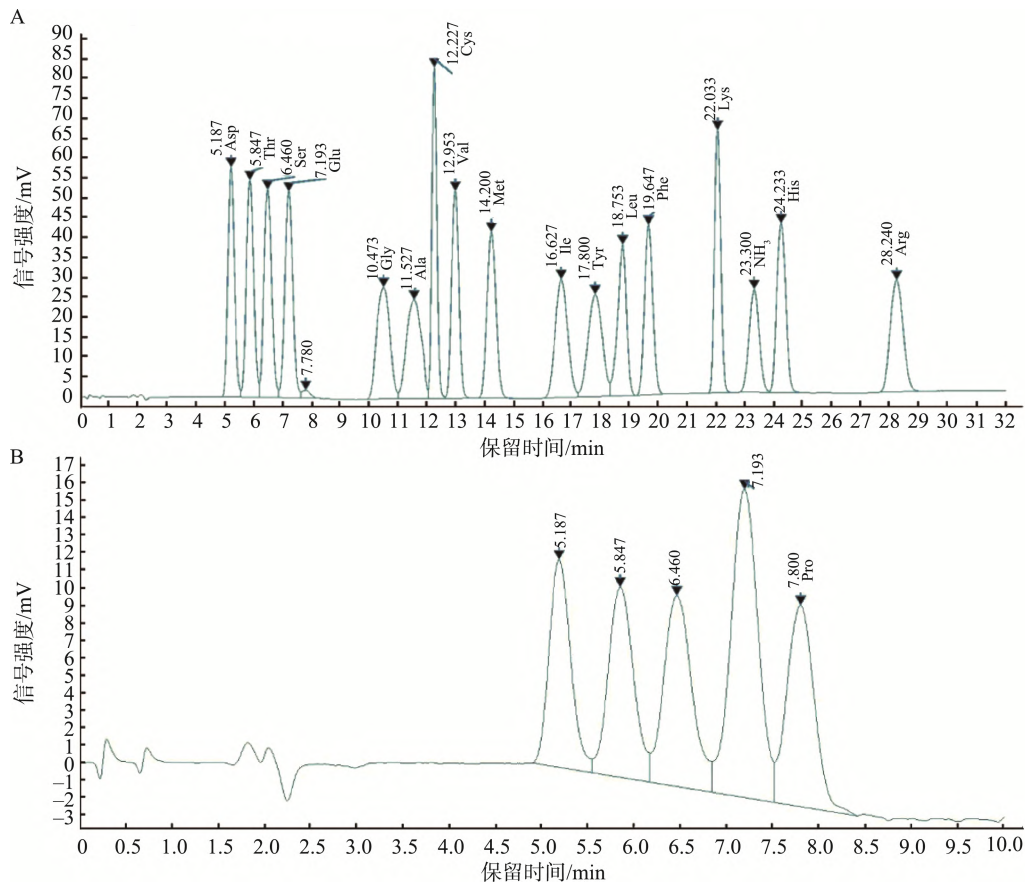
1.4 数据处理

运用数据统计软件 SIMCA14.1 对氨基酸含量数据进行化学统计学分析, 分析不同来源天冬样品的质量差异。

2 结果与分析

2.1 样品提取条件优化

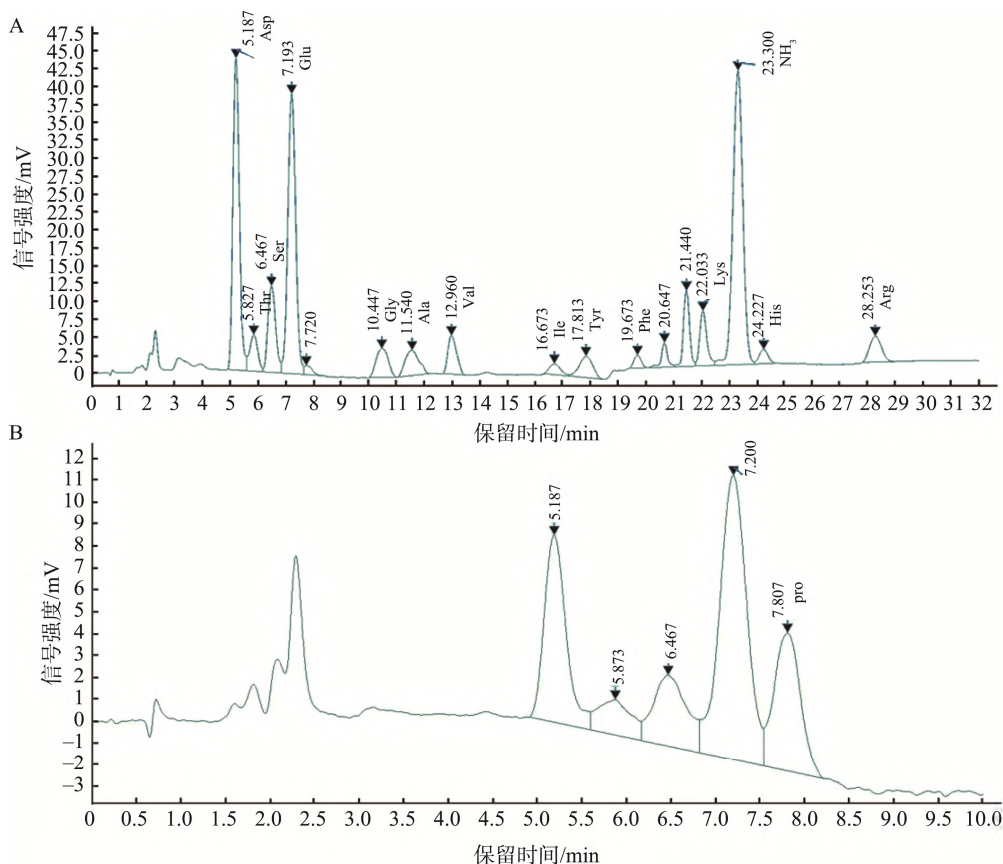
前期按照 1.3.3 项下色谱条件进样检测, 对样品提取条件中的水解时间、盐酸浓度、盐酸体积、水解温度进行考察, 结果表明, 当样品水解时间为 24 h、盐酸浓度为 6 mol/L、盐酸体积为 5 mL、水解温度为 110 $^{\circ}\text{C}$ 时, 水解效果最好, 总氨基酸含量最高, 因此选择以上条件作为天冬样品提取条件。氨基酸混合标准溶液的色谱图和天冬供试品溶液色谱图见图 1~2。



注: A. 第 1 通道氨基酸混合标准溶液色谱图; B. 第 2 通道氨基酸混合标准溶液色谱图。

图 1 氨基酸混合标准溶液色谱图

Fig.1 Chromatogram of amino acid mixed standard solution



注: A. 第 1 通道天冬供试品溶液色谱图; B. 第 2 通道天冬供试品溶液色谱图。

图 2 天冬供试品溶液色谱图

Fig.2 Chromatographic separation of *Asparagus* samples

2.2 线性关系考察

标准曲线: 分别精密量取氨基酸标准混合溶液 10、20、30、40、50、60、70 μL , 用浓度为 0.02 mol/L 的盐酸分别定容到 1 mL 后, 按“1.3.3”项下的色谱条件进样测定, 以各氨基酸对照品溶液的浓度为横坐标 X, 其相应的峰面积值为纵坐标 Y, 绘制标准曲线, 并计算各氨基酸成分的

回归方程, 结果表明, 18 种氨基酸在线性范围内线性关系良好(r^2 : 0.9974~0.9997), 结果见表 2。

2.3 精密度考察

精密吸取 1.3.1 项下混合对照品溶液 20 μL , 连续进样 6 次, 计算得 18 种氨基酸峰面积的相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)均小于 3%, 表明仪器精密度良好, 结果见表 3。

表 2 18 种氨基酸标准曲线线性回归方程
Table 2 Linear regression equations for standard curves of 18 kinds of amino acids

序号	保留时间/min	氨基酸	标准曲线方程	相关系数(r^2)
1	5.19	Asp	$Y=9107.6X+17.800$	0.9996
2	5.85	Thr	$Y=9554.2X+20.211$	0.9996
3	6.47	Ser	$Y=9697.0X+24.181$	0.9996
4	7.21	Glu	$Y=9763.8X+27.489$	0.9996
5	10.51	Gly	$Y=8847.3X+5.4384$	0.9997
6	11.53	Ala	$Y=8864.4X+4.4876$	0.9996
7	12.18	Cys	$Y=9919.9X+23.678$	0.9996
8	12.89	Val	$Y=9040.7X+19.822$	0.9996
9	14.14	Met	$Y=9125.7X+8.6449$	0.9995
10	16.57	Ile	$Y=9104.1X-0.3836$	0.9996

表 2(续)

序号	保留时间/min	氨基酸	标准曲线方程	相关系数(r^2)
11	17.76	Tyr	$Y=9015.8X-16.538$	0.9995
12	18.75	Leu	$Y=8386.8X-17.419$	0.9996
13	19.65	Phe	$Y=8618.9X+2.6226$	0.9995
14	22.05	Lys	$Y=10028X+16.486$	0.9995
15	23.31	NH ₃	$Y=5881.7X+65.076$	0.9974
16	24.25	His	$Y=9116.1X+20.047$	0.9994
17	28.29	Arg	$Y=8658.7X+9.808$	0.9996
18	7.79	Pro	$Y=2063.6X+29.497$	0.9991

表 3 精密度、重复性、稳定性、加样回收实验考察结果($n=6$)
 Table 3 Precisions, repeatabilities, stabilities, and sample recovery test results ($n=6$)

氨基酸	峰面积/(Mv · min)							
	精密度		重复性		稳定性			
	平均值	RSDs/%	平均值	RSDs/%	平均值(标准品)	RSDs/%	平均值(供试品)	RSDs/%
Asp	959.47	0.32	899.65	2.29	952.42	0.14	921.68	0.37
Thr	1006.09	0.39	142.28	2.06	1005.53	0.14	145.97	0.35
Ser	1023.11	0.29	294.29	2.28	1023.69	0.17	299.05	0.23
Glu	1032.07	0.32	981.66	1.89	1039.52	0.17	1000.21	0.27
Gly	915.31	0.61	155.58	2.10	940.42	0.37	158.01	1.37
Ala	917.01	0.47	172.63	2.17	946.67	0.39	176.15	0.97
Cys	1039.52	0.40	0.00	0.00	1062.36	0.38	0.00	0.00
Val	948.73	0.32	171.05	2.71	975.24	0.53	177.14	0.41
Met	939.34	0.56	0.00	0.00	975.08	0.54	8.83	4.22
Ile	936.90	0.40	58.91	1.76	954.16	0.21	60.41	4.41
Tyr	909.23	0.35	134.83	2.82	932.65	0.25	137.40	1.59
Leu	848.68	0.46	0.00	0.00	867.99	0.34	0.00	0.00
Phe	890.60	0.37	45.27	2.78	904.40	0.19	47.14	1.73
Lys	1049.37	0.34	175.29	4.06	1064.57	0.19	180.21	1.26
NH ₃	695.11	1.01	1229.11	2.66	688.68	0.94	1287.83	0.23
His	957.28	0.44	62.38	5.24	981.42	0.44	62.42	4.49
Arg	901.53	0.25	132.92	2.51	928.46	0.24	136.46	1.15
Pro	240.30	1.24	159.11	2.55	223.65	1.05	164.88	1.49
总面积	16209.61	0.38	4795.54	2.49	16470.83	0.22	4963.80	0.22

2.4 重复性考察

称取天冬粉末 6 份, 每份 0.5 g, 精密称定, 分别按“1.3.2”项方法制备供试品溶液, 进样分析, 计算得天冬氨基酸总峰面积 RSDs 小于 3%, 单个峰面积 RSDs 小于 6%, 结果见表 3, 表明该方法重复性良好。

2.5 稳定性考察

取同一标准品溶液及同一供试品溶液, 分别于 0、2、4、8、12、24 h 进样分析, 计算得标准品溶液氨基酸峰面积的 RSD 小于 3%, 供试品溶液氨基酸总峰面积 RSD 小于 3%, 单个氨基酸峰面积的 RSD 小于 5%, 表明标准品和供

试品溶液在 24 h 内稳定性良好, 结果见表 3。

为滋补佳品提供了依据。

2.6 不同来源天冬氨基酸含量分析

2.6.1 含量测定

分别精密量取各供试品溶液 20 μ L, 注入氨基酸分析仪, 按优化后的条件, 测定各供试品含量, 如图 3、表 4 所示, 天冬中氨基酸的种类丰富, 已检出多种氨基酸, 包括 Asp、Thr、Ser、Glu、Gly、Ala 等, 其中包括 6 种必需氨基酸, 10 种非必需氨基酸。天冬中 Met 含量较少, 不含 Cys 和 Leu。比较不同来源天冬氨基酸含量, 发现西南天冬中氨基酸含量高于广西天冬和内江天冬, 平均含量达到 5.73%, 不同批次间含量差异大, 其次为广西天冬, 平均含量为 3.53%, 最后是内江产天冬, 平均含量为 3.06%, 广西和内江天冬不同批次间含量差异较小。

天冬氨基酸测定结果表明, 天冬中氨基酸的种类丰富, 而且含量高, 说明天冬具有营养和滋补作用, 为其作

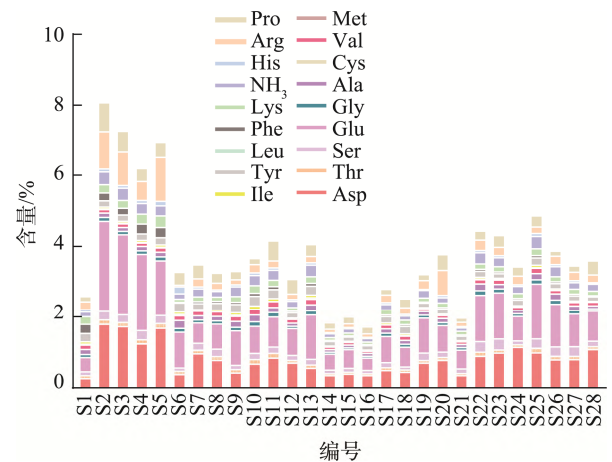


图 3 天冬样品中各氨基酸的含量堆积图
Fig.3 Accumulation plot of each amino acid contene in the Asparagus sample

表 4 28 批天冬样品氨基酸含量测定结果(%)
Table 4 Determination results of amino acid content in 28 batches of Asparagus samples (%)

编号	Asp	Thr*	Ser	Glu	Gly	Ala	Val*	Met*	Ile*	Tyr	Phe*	Lys*	NH ₃	His	Arg	Pro	TAA	EAA	NEAA
S1	0.269±0.007	0.083±0.001	0.108±0.003	0.403±0.008	0.089±0.002	0.142±0.002	0.121±0.003	0.027±0.004	0.071±0.001	0.232±0.001	0.258±0.003	0.218±0.003	0.131±0.002	0.074±0.004	0.223±0.005	0.147±0.013	2.596	0.777	1.819
S2	1.801±0.025	0.124±0.012	0.246±0.02	2.542±0.077	0.113±0.001	0.119±0.002	0.100±0.001	0.019±0.001	0.053±0.001	0.171±0.003	0.225±0.044	0.234±0.044	0.355±0.007	0.083±0.010	1.073±0.014	0.821±0.021	8.080	0.755	7.324
S3	1.739±0.021	0.117±0.002	0.219±0.004	2.261±0.023	0.096±0.001	0.108±0.007	0.103±0.013	0.021±0.001	0.055±0.001	0.173±0.001	0.192±0.002	0.218±0.003	0.341±0.003	0.082±0.002	0.967±0.022	0.582±0.011	7.276	0.707	6.568
S4	1.249±0.007	0.116±0.002	0.265±0.003	2.152±0.018	0.105±0.001	0.121±0.006	0.099±0.011	0.016±0.001	0.058±0.002	0.181±0.002	0.275±0.003	0.281±0.003	0.296±0.003	0.09±0.000	0.533±0.002	0.362±0.004	6.198	0.844	5.354
S5	1.692±0.004	0.135±0.008	0.226±0.013	1.551±0.047	0.11±0.001	0.134±0.008	0.122±0.012	0.018±0.002	0.064±0.002	0.201±0.003	0.289±0.004	0.326±0.002	0.285±0.001	0.126±0.002	1.261±0.012	0.413±0.007	6.950	0.953	5.997
S6	0.714±0.007	0.064±0.001	0.146±0.001	1.058±0.009	0.067±0.001	0.088±0.000	0.075±0.001	0.000±0.000	0.031±0.000	0.124±0.001	0.04±0.001	0.101±0.001	0.193±0.002	0.045±0.000	0.19±0.002	0.217±0.001	3.281	0.434	2.847
S7	0.969±0.006	0.101±0.001	0.198±0.002	0.571±0.003	0.087±0.002	0.12±0.001	0.131±0.001	0.000±0.000	0.049±0.000	0.17±0.002	0.058±0.000	0.131±0.002	0.225±0.002	0.058±0.001	0.233±0.000	0.391±0.004	3.493	0.470	3.023
S8	0.786±0.013	0.105±0.004	0.212±0.003	0.705±0.012	0.09±0.002	0.129±0.003	0.128±0.002	0.000±0.000	0.057±0.002	0.187±0.003	0.066±0.001	0.115±0.009	0.162±0.009	0.046±0.003	0.189±0.005	0.279±0.006	3.257	0.471	2.786
S9	0.426±0.008	0.097±0.003	0.118±0.004	0.979±0.017	0.098±0.003	0.166±0.005	0.14±0.005	0.037±0.001	0.072±0.003	0.237±0.008	0.064±0.004	0.163±0.007	0.272±0.003	0.06±0.001	0.14±0.002	0.236±0.006	3.304	0.573	2.731
S10	0.677±0.000	0.132±0.002	0.171±0.002	0.766±0.001	0.126±0.002	0.195±0.004	0.165±0.002	0.000±0.000	0.098±0.002	0.269±0.004	0.092±0.001	0.215±0.003	0.286±0.000	0.072±0.000	0.236±0.001	0.169±0.007	3.669	0.703	2.966
S11	0.850±0.004	0.129±0.000	0.182±0.000	0.848±0.006	0.127±0.001	0.152±0.000	0.165±0.001	0.000±0.000	0.086±0.001	0.252±0.000	0.087±0.001	0.182±0.000	0.278±0.004	0.071±0.000	0.194±0.001	0.562±0.006	4.166	0.648	3.518
S12	0.708±0.006	0.078±0.004	0.138±0.002	0.759±0.003	0.064±0.001	0.088±0.000	0.107±0.004	0.000±0.000	0.041±0.001	0.145±0.002	0.047±0.003	0.111±0.003	0.178±0.003	0.049±0.000	0.152±0.003	0.415±0.015	3.080	0.384	2.696
S13	0.557±0.057	0.097±0.010	0.158±0.016	1.256±0.130	0.118±0.013	0.178±0.020	0.156±0.018	0.042±0.006	0.076±0.010	0.251±0.027	0.082±0.010	0.188±0.003	0.325±0.031	0.071±0.008	0.173±0.020	0.333±0.033	4.060	0.641	3.419
S14	0.353±0.002	0.056±0.001	0.103±0.001	0.447±0.002	0.053±0.000	0.074±0.000	0.072±0.000	0.000±0.000	0.032±0.000	0.125±0.010	0.034±0.001	0.078±0.003	0.106±0.004	0.034±0.002	0.095±0.002	0.183±0.009	1.845	0.273	1.573
S15	0.395±0.001	0.055±0.000	0.111±0.001	0.525±0.002	0.054±0.001	0.076±0.000	0.073±0.000	0.000±0.000	0.032±0.001	0.119±0.013	0.034±0.000	0.08±0.003	0.12±0.002	0.036±0.001	0.104±0.002	0.195±0.013	2.009	0.273	1.736
S16	0.353±0.007	0.053±0.002	0.096±0.002	0.348±0.006	0.051±0.000	0.077±0.001	0.067±0.001	0.000±0.000	0.031±0.001	0.122±0.001	0.032±0.001	0.074±0.001	0.097±0.002	0.034±0.001	0.095±0.002	0.195±0.011	1.723	0.257	1.466
S20	0.785±0.004	0.084±0.001	0.15±0.002	0.746±0.008	0.086±0.001	0.115±0.001	0.083±0.001	0.000±0.000	0.043±0.001	0.15±0.001	0.047±0.000	0.126±0.003	0.152±0.003	0.062±0.003	0.706±0.003	0.446±0.003	3.780	0.381	3.399
S22	0.896±0.029	0.118±0.001	0.301±0.006	1.316±0.015	0.132±0.004	0.189±0.005	0.125±0.004	0.015±0.009	0.051±0.002	0.167±0.005	0.058±0.002	0.151±0.005	0.314±0.010	0.062±0.002	0.296±0.011	0.246±0.009	4.436	0.518	3.919
S17	0.497±0.009	0.082±0.001	0.14±0.002	0.738±0.008	0.096±0.002	0.121±0.002	0.109±0.001	0.000±0.000	0.057±0.001	0.179±0.001	0.049±0.001	0.147±0.002	0.157±0.014	0.052±0.001	0.216±0.001	0.162±0.012	2.801	0.444	2.357

表 4(续)

编号	Asp	Thr*	Ser	Glu	Gly	Ala	Val*	Met*	Ile*	Tyr	Phe*	Lys*	NH ₃	His	Arg	Pro	TAA	EAA	NEAA
S18	0.446± 0.013	0.07± 0.001	0.084± 0.002	0.554± 0.017	0.083± 0.001	0.111± 0.003	0.122± 0.003	0.012± 0.001	0.054± 0.003	0.208± 0.007	0.051± 0.001	0.125± 0.004	0.12± 0.005	0.044± 0.001	0.197± 0.006	0.246± 0.001	2.529	0.434	2.095
S19	0.705± 0.010	0.074± 0.001	0.21± 0.000	0.991± 0.007	0.084± 0.001	0.101± 0.001	0.085± 0.001	0.000± 0.000	0.035± 0.000	0.128± 0.010	0.033± 0.000	0.111± 0.002	0.216± 0.004	0.028± 0.000	0.249± 0.000	0.169± 0.003	3.220	0.338	2.882
S21	0.352± 0.006	0.059± 0.001	0.134± 0.001	0.528± 0.008	0.075± 0.001	0.084± 0.001	0.075± 0.001	0.000± 0.000	0.036± 0.001	0.122± 0.010	0.036± 0.000	0.104± 0.002	0.094± 0.002	0.037± 0.002	0.125± 0.005	0.119± 0.003	1.981	0.311	1.670
S23	0.987± 0.014	0.092± 0.001	0.309± 0.001	1.312± 0.009	0.11± 0.001	0.129± 0.001	0.125± 0.001	0.012± 0.000	0.038± 0.001	0.128± 0.008	0.051± 0.001	0.151± 0.002	0.248± 0.005	0.059± 0.002	0.234± 0.002	0.333± 0.005	4.318	0.469	3.849
S24	1.152± 0.027	0.073± 0.003	0.112± 0.003	0.686± 0.015	0.078± 0.003	0.098± 0.003	0.096± 0.003	0.000± 0.000	0.044± 0.002	0.161± 0.004	0.041± 0.001	0.145± 0.003	0.197± 0.005	0.05± 0.000	0.241± 0.003	0.256± 0.013	3.429	0.399	3.031
S25	0.996± 0.003	0.131± 0.003	0.269± 0.009	1.552± 0.045	0.121± 0.002	0.177± 0.002	0.152± 0.003	0.016± 0.009	0.067± 0.002	0.206± 0.006	0.067± 0.002	0.189± 0.005	0.351± 0.004	0.082± 0.002	0.181± 0.005	0.312± 0.009	4.869	0.622	4.247
S26	0.800± 0.005	0.100± 0.003	0.263± 0.007	1.215± 0.022	0.12± 0.000	0.171± 0.002	0.104± 0.002	0.000± 0.000	0.043± 0.001	0.148± 0.002	0.052± 0.001	0.142± 0.002	0.285± 0.001	0.055± 0.001	0.239± 0.003	0.139± 0.006	3.879	0.442	3.436
S27	0.806± 0.002	0.091± 0.001	0.273± 0.003	0.921± 0.007	0.105± 0.001	0.134± 0.001	0.102± 0.001	0.000± 0.000	0.039± 0.002	0.146± 0.004	0.048± 0.002	0.143± 0.001	0.186± 0.003	0.053± 0.000	0.236± 0.001	0.18± 0.007	3.464	0.424	3.040
S28	1.086± 0.021	0.083± 0.002	0.157± 0.003	0.851± 0.008	0.071± 0.002	0.087± 0.002	0.098± 0.001	0.000± 0.000	0.033± 0.001	0.124± 0.011	0.03± 0.001	0.13± 0.000	0.2± 0.004	0.044± 0.001	0.211± 0.003	0.397± 0.036	3.602	0.373	3.229

注: *表示必需氨基酸; 总氨基酸(total amino acids, TAA); 总必需氨基酸(essential amino-acid, EAA); 总非必需氨基酸(non-essential amino acid, NEAA); %表示质量百分比。

2.6.2 主成分分析

主成分分析(principal component/components analysis, PCA)是一种常见的数据分析方法,它利用降低维度的原理,将多个与质量相关的指标通过正交变换为少数综合性指标的方法,它本质上是一种无监督学习方法,能够快速有效地处理复杂数据^[13],分析时根据数据的特征进行分析,从而获得主成分。在PCA分析的得分图中,样本点之间的距离代表它们之间的差异程度,可以直观地展示出样品离群和集群的特点。在PCA分析的二维图中,主成分的贡献率越高,表明该主成分能够更加全面地反映出原有多指标信息的内容。将28批天冬样品的氨基酸导入SIMCA14.1软件进行PCA,以建立更加直观模型来确定影响天冬质量的关键指标。

如图4所示,前两个主成分对数据的贡献率高达72.2%。第一主成分占49.9%,第二主成分占22.3%,可以较好地解释整体数据。方差累计解释能力参数 R^2X 为0.879,表明PCA分析结果可以反映样品整体质量;预测能力参数 Q^2 为0.527,表明此模型具有较好的预测能力。如图4所示,28批天冬样品中,内江天冬与广西天冬基本分不开,表明这两个来源天冬的氨基酸含量与种类相似,而西南天冬中氨基酸含量差异大,能和它们较好的分离,表明西南天冬与内江和广西天冬之间的差异较大,西南天冬中仅S1、S6与广西天冬与内江天冬接近,可能主要由于不同品种的差异,当然其生长年限、不同产区的土壤、气候环境、温度、光照、湿度受生长年限及种内差异等因素也有一定的影响。

2.6.3 正交偏最小二乘法-判别分析

偏最小二乘法判别分析模型(orthogonal partial least squares discriminant analysis, OPLS-DA)用于两组及以上组别的分类和判别,是一种有监督的判别分析方法^[14],在分

析数据时,根据已知样本的分组关系,构建分类预测模型,进一步识别样品所属分类。

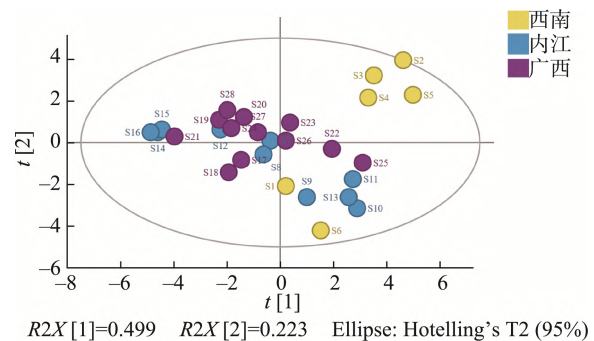


图4 PCA分析的得分图
Fig.4 Score plot of PCA analysis

如图5所示,由OPLS-DA得分图可知,不同来源天冬样品可分为2类,西南天冬为一类,内江天冬和广西天冬为一类,说明不同来源天冬氨基酸含量具有相似性,但也存在差异性。为防止模型出现过拟合,利用200次置换检验对模型进行内部验证,结果见图5D,说明此模型不存在过度拟合,稳定可靠、预测能力强。以氨基酸含量为变量进行重要性投影值(projected importance value, VIP)参数分析, VIP值表示对应化合物间的差异在模型中各样本分类判别中的影响强度,一般认为 $VIP \geq 1$ 的化合物,则为差异显著。VIP值越大,表明该化合物的贡献越大^[15]。由图5C可知, Glu、Asp、Phe、Arg、Ser、Tyr VIP值均大于1,表明该6种氨基酸在区分天冬来源中起到重要作用,为产生差异的主要标志性成分。根据图5A和图5B可知,西南天冬与内江天冬和广西天冬分离较好,不同来源的天冬氨基酸的含量有差异,但内江和广西天冬样本点聚集,说明内江和广西天冬氨基酸含量相近。

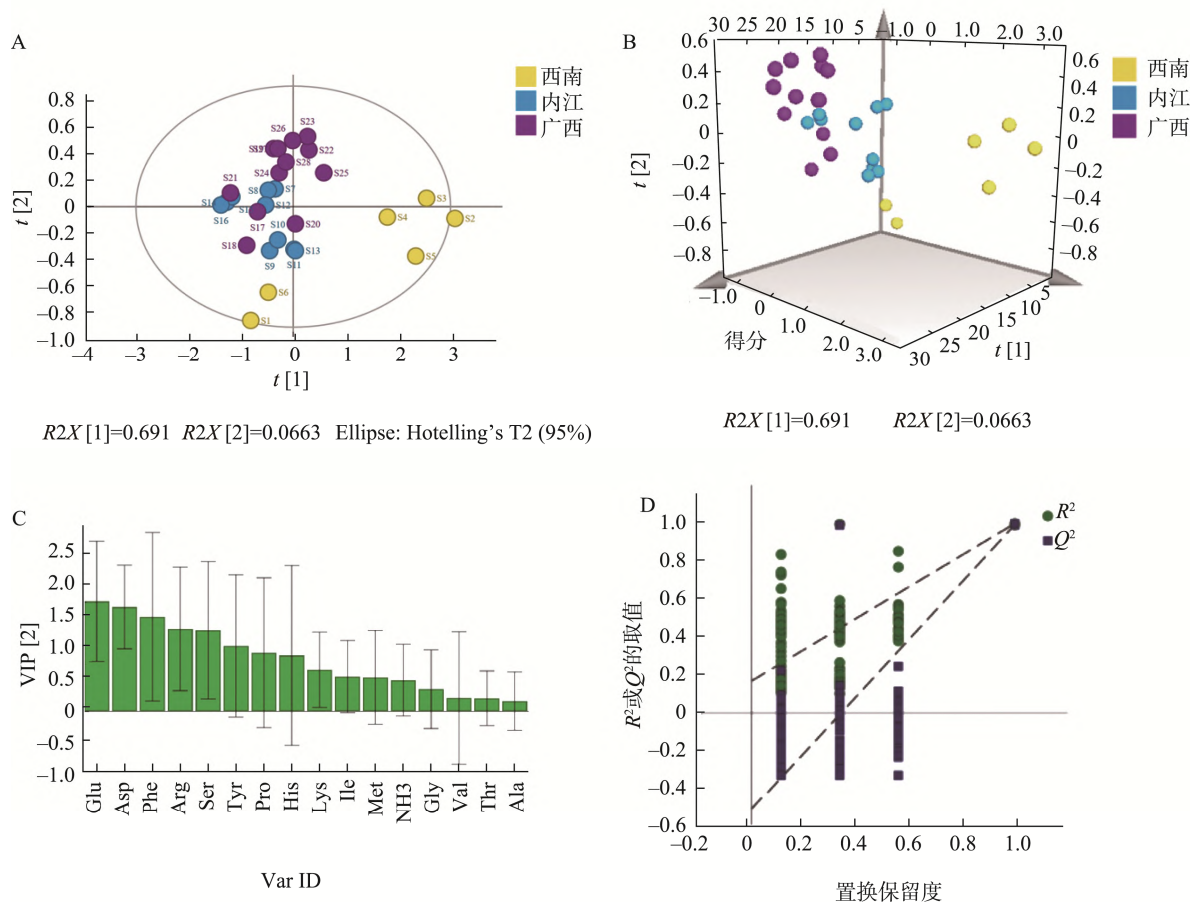


图 5 PLS-DA 分析得分图(A)、3D 得分图(B)、VIP 值(C)和置换检验结果(D)
Fig.5 Score plot (A), 3D score plot (B), VIP value (C) and permutation test results (D) of PLS-DA analysis

3 讨论与结论

天冬已被正式纳入药食同源管理, 作为药材, 2020 版《中国药典》记载其具有养阴润燥, 清肺生津的功效^[2], 此外, 天冬还具有多种功效, 包括免疫调节、抗溃疡、镇咳、抗氧化和抗菌、降糖、肾脏保护^[16-17], 其中的氨基酸就具有良好的抗炎、抗氧化, 预防癫痫, 降血压等作用。据报道, Cys、组氨酸和 Gly 对肿瘤坏死因子- α (tumor necrosis factor- α , TNF- α)刺激的人冠状动脉内皮细胞诱导 NF- κ B 活化、白细胞粘附分子 CD62E 表达和白细胞介素-6 (interleukin-6, IL-6)的产生具有抑制作用^[18], 可能是炎症性肠病治疗效果的原因^[19], 支链氨基酸 Ile、Leu 和 Val 可减少健康受试者的炎症和酸痛, 可能减少免疫系统释放的细胞因子炎症化学物质, 对肝脏再生和机体营养状态有有利作用^[20]。氨基酸也可以是相关次生理产物的来源, 用于维持炎症过程^[21]。此外, 氨基酸还具有抗氧化特性, Met 和 Cys 通过可逆蛋白质氧化, 伤口愈合可以通过氨基酸的存在来实现, 口服氨基酸补充剂与常规疗法一起改善肌肉蛋

白质代谢和细胞功能维持, 促进外周骨骼肌和心肌中的蛋白质合成和能量产生^[22-24]。

天冬在我国多地有作为食品原料的食用历史, 主要食用方式为蒸食(鲜品)、煲汤、酿酒、茶饮、煮粥、制作蜜饯等。国家卫生健康委员会 2024 年第 4 号公告将天冬批准为既是食品又是中药材的物质(食药物质)^[25]。天冬作为营养丰富的食品, 含有多种氨基酸, 其中的氨基酸是蛋白质合成所必需的, 也是所有活细胞的能量来源^[26], 是构成人体营养所需蛋白质的基本物质, 可以帮助修复、恢复和建立人体组织, 是维持人体生理活动的重要生物活性物质^[27]。此外, 氨基酸在提高食物的风味和颜色方面起着至关重要的作用, 使其成为食品质量的重要决定因素^[28]。部分氨基酸还具有保鲜作用, 如 Asp 是一种鲜味氨基酸, 与 Glu、Gly、Arg 和 Ala 一起构成主要的鲜味氨基酸, 对食品的鲜味有重要影响^[29], 本研究测定结果表明, 天冬中含有多种氨基酸, 故天冬作为中药材在抗炎、抗氧化等方面具有良好的药效, 作为营养食品, 在维持生命活动, 美容养颜等方面有较好的效果, 本研究为天冬作为补益佳品提供科学依据, 为目前天冬被正式列为药食同源的科学性提供了依据。

氨基酸自动分析仪具有高灵敏度、高效率和高特异性^[30]。本研究用氨基酸自动分析仪建立了柱后茚三酮衍生光度法对天冬中 16 种氨基酸的含量测定方法, 实验首先优选了不同提取条件下天冬氨基酸最佳水解条件, 结果表明, 当水解时间为 24 h, 盐酸浓度为 6 mol/L, 料液比为 1:10 (g:mL), 水解温度为 110 °C 时, 天冬氨基酸提取效率最高。根据所测得 28 批天冬氨基酸含量进行 PCA, 结果表明, 以所测得 16 种氨基酸含量为考察指标时, 同一来源天冬氨基酸在种类上相同, 但在含量上存在差异, 其主要原因可能与天冬来源、生长年限和生长环境有关, 由于多个批次天冬虽然是同一个来源, 但生长在不同产地, 造成了它们氨基酸含量存在一定差异。另外, 由于生长环境和来源差异, 西南天冬与内江天冬和广西天冬氨基酸含量存在较大差异, 但广西天冬与内江天冬存在一定相似性。

参考文献

- [1] 韦荣昌, 韦树根, 付金娥, 等. 天门冬种植技术[J]. 江苏农业科学, 2014(1): 216–217.
WEI RC, WEI SG, FU JE, *et al.* *Asparagus* planting technology [J]. *Jiangsu Agricultural Sciences*, 2014(1): 216–217.
- [2] 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.
Chinese Pharmacopoeia Commission. *Pharmacopoeia of the People's Republic of China: Part I* [M]. Beijing: China Medical Science and Technology Press, 2020.
- [3] 潘亚东. 广西天门冬产业发展研究[D]. 南宁: 广西大学, 2022.
PAN YD. *Research on the development of Asparagus industry in Guangxi* [D]. Nanning: Guangxi University, 2022.
- [4] XUE XX, JIN RN, JIAO QS, *et al.* Differentiation of three *Asparagus* species by UHPLC-MS/MS based molecular networking identification and chemical profile analysis [J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2022(219): 114863.
- [5] 刘桢, 胡慧玲, 唐学博, 等. 天冬总皂苷提取物的化学成分鉴定及指纹图谱分析[J]. 中药材, 2024, 47(2): 403–408.
LIU Z, HU HL, TANG XB, *et al.* Chemical composition identification and fingerprint analysis of *Aspartin* saponin extract [J]. *Chinese Materia Medica*, 2024, 47(2): 403–408.
- [6] 吕剑波, 马亚, 邢双双, 等. 内江天冬的产地加工、质量标准与产品开发策略[J]. 中兽医医药杂志, 2024, 43(5): 32–38.
LV JB, MA Y, XING SS, *et al.* Origin processing, quality standards and product development strategy of Neijiang Tiandong [J]. *Journal of Traditional Chinese Medicine and Veterinary Medicine*, 2024, 43(5): 32–38.
- [7] JASON MC, DOMINIQUE D, FERNANDA LS, *et al.* Dietary proteins and amino acids in the control of the muscle mass during immobilization and aging: Role of the MPS response [J]. *Amino Acids*, 2017, 49(5): 811–820.
- [8] HOU YQ, YIN YL, WU GY, *et al.* Dietary essentiality of “nutritionally non-essential amino acids” for animals and humans [J]. *Experimental Biology and Medicine* (Maywood, N.J.), 2015, 240(8): 997–1007.
- [9] 徐依琳, 黄冬梅, 汤云瑜, 等. 食品中氨基酸的检测方法研究进展[J]. 农产品质量与安全, 2024(3): 55–62.
XU YL, HUANG DM, TANG YY, *et al.* Research progress on detection methods of amino acids in food [J]. *Quality and Safety of Agricultural Products*, 2024(3): 55–62.
- [10] 张剑光, 王月, 金文芳, 等. 基于柱前衍生 GC-MS 法比较不同工艺制备黄精的氨基酸含量[J]. 中国食品添加剂, 2024, 35(3): 272–280.
ZHANG JG, WANG Y, JIN WF, *et al.* Comparison of amino acid content of polygonatum prepared by different processes based on pre-column derivatization GC-MS method [J]. *China Food Additives*, 2024, 35(3): 272–280.
- [11] 杨帅, 郑林, 迟明艳, 等. UPLC-MS/MS 法同时测定阿胶中 18 种核苷、游离氨基酸的含量[J]. 中成药, 2024, 46(7): 2140–2146.
YANG S, ZHENG L, CHI MY, *et al.* Simultaneous determination of 18 nucleosides and free amino acids in Ejiao by UPLC-MS/MS [J]. *Chinese Patent Medicine*, 2024, 46(7): 2140–2146.
- [12] 方玉凤, 温宝阳, 徐连峰, 等. 野生山刺玫种籽氨基酸、脂肪酸组成与评价[J]. 中国食物与营养, 2024, 3(4): 1–7.
FANG YF, WEN BY, XU LF, *et al.* Amino acid and fatty acid composition and evaluation of wild *Rosa japonica* seeds [J]. *Food and Nutrition in China*, 2024, 3(4): 1–7.
- [13] 王娟娟, 翟英英, 王海燕. 金樱子 HPLC 多组分定量控制及化学计量学综合质量评价[J]. 药物评价研究, 2024, 47(2): 369–376.
WANG JJ, ZHAI YY, WANG HY. Quantitative control of HPLC and comprehensive quality evaluation of chemometrics by HPLC [J]. *Drug Evaluation Research*, 2024, 47(2): 369–376.
- [14] 于洋, 李军, 李宝国. 化学计量学在中药质量控制研究中的应用[J]. 中成药, 2018, 40(5): 1139–1142.
YU Y, LI J, LI BG. Application of chemometrics in quality control of traditional Chinese medicines [J]. *Chinese Patent Medicine*, 2018, 40(5): 1139–1142.
- [15] 陈肖, 管红梅, 陈梦林, 等. 基于指纹图谱和多指标成分定量结合化学模式识别法评价不同产地苹果质量[J]. 中草药, 2022, 53(11): 3472–3479.
CHEN X, GUAN HM, CHEN ML, *et al.* Evaluation of grass and fruit quality in different origins based on fingerprint and multi-index component quantification combined with chemical pattern recognition method [J]. *Chinese Herbal Medicine*, 2022, 53(11): 3472–3479.
- [16] ALKA RP, SHADAB A, SURIYA PS, *et al.* Furostanol saponins from *Asparagus racemosus* as potential hypoglycemic agents [J]. *Phytochemistry*, 2022, 201: 113286.
- [17] ALMEER R, NOUF MA. Renal-protective effect of *Asparagus officinalis* aqueous extract against lead-induced nephrotoxicity mouse model [J].

- Environmental Science and Pollution Research International, 2023, 52(30): 112745–112757.
- [18] HASEGAWA S, ICHIYAMA T, SONAKA I, *et al.* Cysteine, histidine and glycine exhibit anti-inflammatory effects in human coronary arterial endothelial cells [J]. *Clinical and Experimental Immunology*, 2012, 2(67): 269–274.
- [19] SHUNJI H, TAKASHI I, ICHIRO S, *et al.* Amino acids exhibit anti-inflammatory effects in human monocytic leukemia cell line, THP-1 cells [J]. *Inflammation Research: Official Journal of the European Histamine Research Society*, 2011, 11(60): 1013–1019.
- [20] HOLECEK M. Three targets of branched-chain amino acid supplementation in the treatment of liver disease [J]. *Nutrition (Burbank, Los Angeles County, Calif.)*, 2010, 5(26): 482–490.
- [21] GIBALA MJ. Nutritional supplementation and resistance exercise: What is the evidence for enhanced skeletal muscle hypertrophy? [J]. *Canadian Journal of Applied Physiology*, 2000, 6(25): 524–535.
- [22] GRUS FH, KRAMANN C, BOZKURT N, *et al.* Effects of multipurpose contact lens solutions on the protein composition of the tear film [J]. *Contact Lens & Anterior Eye: The Journal of the British Contact Lens Association*, 2005, 3(28): 103–112.
- [23] KIM JC, PARK GS, KIM JK, *et al.* The role of nitric oxide in ocular surface diseases [J]. *Advances in Experimental Medicine and Biology*, 2002, 506: 687–695.
- [24] DARIO R, ANNA MR, CATERINA G, *et al.* Free amino acids: An innovative treatment for ocular surface disease [J]. *European Journal of Pharmacology*, 2016(787): 9–19.
- [25] 张慧, 张军, 曹旌, 等. 天冬发酵酒的研制[J]. *酿酒*, 2024, 51(5): 90–91.
- ZHANG H, ZHANG J, CAO J, *et al.* Development of fermented wine from *Asparagus* [J]. *Brewing*, 2024, 51(5): 90–91.
- [26] ENDOU H, KANAI Y. Nihon yakurigaku zasshi [J]. *Folia Pharmacologica Japonica*, 1999(1): 11–16.
- [27] 熊武来, 李佳佳, 国靖, 等. 不同枸杞品种嫩茎游离氨基酸的区域化差异[J]. *食品与发酵工业*, 2023, 49(19): 265–273.
- XIONG WL, LI JJ, GUO J, *et al.* Regionalization differences of free amino acids in young stems of different varieties of wolfberry [J]. *Food and Fermentation Industry*, 2023, 49(19): 265–273.
- [28] CHENG LK, QU S, YUN YY, *et al.* Effects of different thermal processing methods on amino acid, fatty acid, and volatile flavor substance contents of Aohan millet (golden seedling millet) [J]. *Food Science & Nutrition*, 2024(11): 9007–9024.
- [29] 钟惠民, 袁瑾, 辛宝玲, 等. 黄山药中氨基酸及营养成分[J]. *氨基酸和生物资源*, 2002, 24(4): 15–16.
- ZHONG HM, YUAN J, XIN BL, *et al.* Amino acids and nutrients in Chinese yam [J]. *Amino Acids and Biological Resources*, 2002, 24(4): 15–16.
- [30] 张致玮, 李梁, 杨小俊, 等. 茶叶中游离氨基酸的检测与其生物活性研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2024, 15(10): 82–89.
- ZHANG ZW, LI L, YANG XJ, *et al.* Research progress on the detection and biological activity of free amino acids in tea [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2024, 15(10): 82–89.

(责任编辑: 蔡世佳 于梦娇)