

引用:谈竞,周莉莉,蔡宏亮,魏丹.多指标定量联合PCA、OPLS-DA及熵权TOPSIS分析的不同产地瓦松质量差异评价[J].中医导报,2025,31(12):98-105.

多指标定量联合PCA、OPLS-DA及熵权TOPSIS分析的不同产地瓦松质量差异评价*

谈 竞¹,周莉莉¹,蔡宏亮²,魏 丹¹

(1.中国人民解放军联勤保障部队第九〇一医院,安徽 合肥 230031;
2.安徽医科大学药学院,安徽 合肥 230032)

[摘要] 目的:采用主成分分析(PCA)、正交偏最小二乘法-判别分析(OPLS-DA)及熵权逼近理想解排序(TOPSIS)法多指标综合评价瓦松质量。方法:以瓦松药材中没食子酸、原儿茶酸、对羟基苯甲酸、异香草酸、木犀草苷、异槲皮苷、紫云英苷、槲皮素、草质素、山柰酚、齐墩果酸、木栓酮、蒲公英赛酮、胡萝卜苷、 β -谷甾醇、醇溶性浸出物含量为质量评价指标,采用PCA和OPLS-DA法对18批瓦松进行分组,筛选差异质量标志物;以熵权法计算各指标权重,采用TOPSIS法构建瓦松综合质量评价模型。结果:不同产地瓦松中16个指标成分含量差异较大;OPLS-DA分析可将18批瓦松按照不同产地分为3类,筛选出山柰酚、槲皮素、没食子酸、 β -谷甾醇、木犀草苷、原儿茶酸和齐墩果酸为差异质量标志物;熵权TOPSIS法结果显示18批样品综合质量评价指标的相对接近度为0.248 7~0.668 2;样品S11和S8排序靠前。结论:不同产地瓦松药材质量存在差异。PCA、OPLS-DA及熵权TOPSIS法多指标的综合分析可用于瓦松的质量差异评价。

[关键词] 瓦松;高效液相色谱法;化学计量学;熵权TOPSIS法;综合评价

[中图分类号] R286.0 [文献标识码] A [文章编号] 1672-951X(2025)12-0098-08

DOI:10.13862/j.cn43-1446/r.2025.12.015

Quality Difference Evaluation of *Orostachys Fimbriatae* Herba from Different Producing Areas by Multi-Index Quantitative Analysis Combined with PCA, OPLS-DA and Entropy Weight TOPSIS Analysis

TAN Jing¹, ZHOU Lili¹, CAI Hongliang², WEI Dan¹

(1.The 901st Hospital of the PLA Joint Logistics Support Force, Hefei Anhui 230031, China;
2.College of Pharmacy, Anhui Medical University, Heifei Anhui 230032, China)

[Abstract] Objective: To evaluate the quality difference of *Orostachys fimbriatae* herba based on principal component analysis (PCA), orthogonal partial least squares-discriminant analysis (OPLS-DA) and entropy weight technique for order preference by similarity to ideal solution (TOPSIS). Methods: The contents of 16 quality evaluation indexes, including gallic acid, protocatechuic acid, 4-hydroxybenzoic acid, isovanillic acid, luteolin-7-O-glucoside, isoquercitrin, astragalin, quercetin, herbacetin, kaempferol, oleanolic acid, friedelin, taraxerone, eleutheroside A, β -sitosterol and alcohol-soluble extractive were selected. PCA and OPLS-DA methods were used to group 18 batches of *Orostachys fimbriatae* herba, and the differential quality markers were screened. The entropy weight method was used to calculate the weight of each index, and the TOPSIS method was used to construct the comprehensive quality evaluation model of *Orostachys fimbriatae* herba. Results: The contents of 16 indexes in *Orostachys fimbriatae* herba from different producing areas were quite different. OPLS-DA analysis could basically divide 18 batches of *Orostachys fimbriatae* herba into three categories according to different producing areas. Kaempferol, quercetin, gallic acid, β -sitosterol, luteolin-7-O-glucoside, protocatechuic acid and oleanolic acid were selected as quality difference markers. The results of entropy weight TOPSIS

*基金项目:安徽省教育厅高校优秀拔尖人才培养资助项目(gxbjZD2020061)

通信作者:魏丹,女,主管药师,研究方向为药物质量控制及医院药学

method showed that the relative proximity of the comprehensive quality evaluation indexes of 18 batches of samples ranged from 0.248 7 to 0.668 2. The S11 and S8 samples were sorted in the front. Conclusion: There are differences in the quality of *Orostachys fimbriatae* herba from different producing areas. The comprehensive analysis of PCA, OPLS-DA and entropy weight TOPSIS can be used to evaluate the quality difference of *Orostachys fimbriatae* herba.

[Keywords] *Orostachys fimbriatae* herba; high performance liquid chromatography; chemometrics; entropy weight TOPSIS; comprehensive evaluation

瓦松为景天科植物瓦松 *Orostachys fimbriata* (Turcz.) Berg. 的干燥地上部分, 具有凉血止血、解毒、敛疮的功效^[1]。瓦松主要用于治疗血痢、便血、痔血、疮口久不愈合^[2-3]。瓦松为两年生草本植物, 在我国各地分布较广^[4]。瓦松富含黄酮类、有机酸类、三萜类、甾醇类等成分^[5-7]。其中黄酮类、萜类是其活性物质, 药理作用为抗癌、抗炎、抗菌、强心、镇痛、抗病毒和免疫调节^[8-10]。2020年版《中华人民共和国药典》一部^[1]中瓦松质量标准仅对槲皮素和山柰酚进行定量分析, 含量指标不能准确评价中药材质量。主成分分析(principal component analysis, PCA)可利用主成分代替原始高维变量实现数据的降维^[11-13]。这些主成分可以反映原始变量的大部分信息, 且灵活性强。正交偏最小二乘法-判别分析(orthogonal partial least squares-discriminant analysis, OPLS-DA)^[14]可深入分析多指标含量数据, 对多批次样品进行分类并选择特征。同时OPLS-DA能分析各指标变量重要性投影值, 确定对质量影响较大的因子。评价结果直观科学。熵权法^[15-16]用熵值表示指标的相对重要性, 可反映每个指标提供的信息的变化, 客观评估各指标的权重。逼近理想解排序(technique for order preference by similarity to ideal solution, TOPSIS)法^[17-18]可以在评价的多个对象中进行相对优劣评价, 是逼近于理想值的排序方法。评价结果准确性高。本研究采集了8个省的18批瓦松样品, 按照2020年版《中华人民共和国药典》一部标准炮制后, 粉碎, 通风干燥处保存。本研究以瓦松中没食子酸、原儿茶酸、对羟基苯甲酸、异香草酸、木犀草苷、异槲皮苷、紫云英苷、槲皮素、草质素、山柰酚、齐墩果酸、木栓酮、蒲公英赛酮、胡萝卜苷、 β -谷甾醇、醇溶性浸出物为评价指标, 结合16个指标含量信息, 利用PCA、OPLS-DA、熵权TOPSIS法对不同产地瓦松进行系统的质量评价, 以期建立瓦松综合质量标准和评价方法。

1 材 料

1.1 主要仪器 CTO-20A型高效液相色谱仪(岛津仪器有限公司); XSR105/A型十万分之一电子天平(瑞士梅特勒-托利多公司); KQ5200B型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司)。

1.2 试剂及药物 对照品没食子酸(批号: 110831-202408, 纯度96.5%)、原儿茶酸(批号: 110809-202207, 纯度97.5%)、木犀草苷(批号: 111720-202312, 纯度98.1%)、异槲皮苷(批号: 111809-202205, 纯度96.3%)、槲皮素(批号: 100081-202411, 纯度99.3%)、山柰酚(批号: 110861-202214, 纯度97.4%)、齐墩果酸(批号: 110709-202109, 纯度95.8%)和 β -谷甾醇(批号: 110851-201909, 纯度92.7%)均购自中国食品药品检定研究院; 对羟基苯甲酸(批号: PRF9040402, 纯度99.4%)、异香草酸(批号: PRF24041242, 纯度98.8%)、紫云英苷(批号:

PRF9072622, 纯度99.0%)、草质素(批号: PRF9090721, 纯度98.8%)、木栓酮(批号: PRF23082525, 纯度98.4%)、蒲公英赛酮(批号: PRFM100123-01, 纯度98.6%)和胡萝卜苷(批号: PRF8021422, 纯度99.3%)均购自成都普瑞法科技发展有限公司; 乙腈和磷酸为色谱纯, 其余试剂均为分析纯。瓦松信息见表1, 药材经安徽医科大学药学院蔡宏亮副教授根据2020年版《中华人民共和国药典》一部鉴定, 为景天科植物瓦松的干燥地上部分, 系正品。

表1 药材基本情况

编号	采集地	采集时间	编号	采集地	采集时间
S1	青海湟中县	2024年8月	S10	辽宁彰武县	2024年9月
S2	青海循化县	2024年8月	S11	辽宁建昌县	2024年9月
S3	甘肃靖远县	2024年9月	S12	内蒙古克什克腾旗	2024年8月
S4	甘肃宁县	2024年8月	S13	内蒙古巴林右旗	2024年8月
S5	陕西黄龙县	2024年8月	S14	湖北鹤峰县	2024年9月
S6	陕西洋县	2024年8月	S15	湖北保康县	2024年8月
S7	陕西石泉县	2024年8月	S16	河南栾川县	2024年8月
S8	黑龙江克东县	2024年9月	S17	河南西峡县	2024年9月
S9	黑龙江巴彦县	2024年9月	S18	河南淅川县	2024年9月

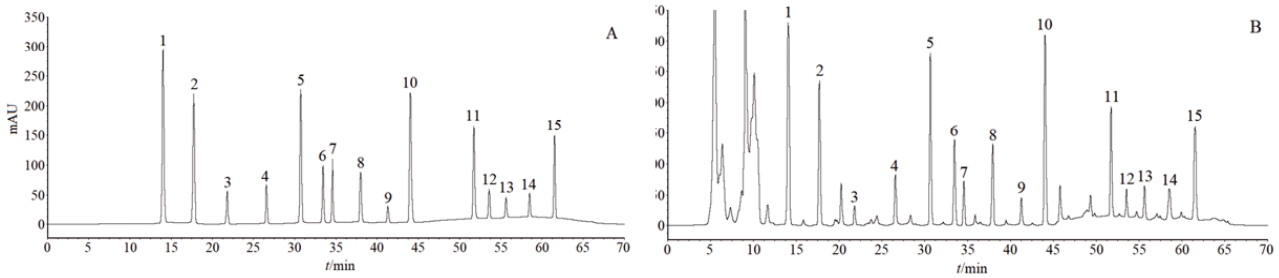
2 方法与结果

2.1 色谱条件 色谱柱为Alltima C₁₈柱(250.0 mm×4.6 mm, 5.0 μ m), 柱温为30 $^{\circ}$ C, 流速为1.0 mL/min; 流动相为乙腈(A)-0.5%磷酸(B), 梯度洗脱(0~12 min, 25.0% A; 12~28 min, 25.0%→32.0% A; 28~47 min, 32.0%→54.0% A; 47~64 min, 54.0%→82.0% A; 64~70 min, 82.0%→25.0% A); 检测波长: 0~28 min在260 nm波长处检测没食子酸、原儿茶酸、对羟基苯甲酸和异香草酸, 28~47 min在360 nm波长处检测木犀草苷、异槲皮苷、紫云英苷、槲皮素、草质素和山柰酚, 47~70 min在210 nm波长处检测齐墩果酸、木栓酮、蒲公英赛酮、胡萝卜苷和 β -谷甾醇; 进样量10 μ L。没食子酸、原儿茶酸、对羟基苯甲酸、异香草酸、木犀草苷、异槲皮苷、紫云英苷、槲皮素、草质素、山柰酚、齐墩果酸、木栓酮、蒲公英赛酮、胡萝卜苷、 β -谷甾醇与周围色谱峰的分光度和对称因子均符合实验要求。(见图1)

2.2 溶液的制备

2.2.1 供试品溶液 取瓦松样品, 粉碎过筛(3号筛), 取粉末约0.5 g, 精密称定, 置具塞锥形瓶中, 精密加70%甲醇25 mL, 称质量, 超声(功率400 W, 频率40 kHz)提取30 min, 放至室温, 用70%甲醇补充减失的质量, 密塞, 摇匀, 过滤, 即得。

2.2.2 混合对照品溶液 精密称取没食子酸、原儿茶酸、对羟基苯甲酸、异香草酸、木犀草苷、异槲皮苷、紫云英苷、槲皮素、草质素、山柰酚、齐墩果酸、木栓酮、蒲公英赛酮、胡萝卜苷、 β -谷甾醇对照品, 用70%甲醇溶解制成质量浓度分别为



注:1.没食子酸;2.原儿茶酸;3.对羟基苯甲酸;4.异香草酸;5.木犀草苷;6.异槲皮苷;7.紫云英苷;8.槲皮素;9.草质素;10.山柰酚;11.齐墩果酸;12.木栓酮;13.蒲公英赛酮;14.胡萝卜苷;15.β-谷甾醇。

图 1 混合对照品(A)和瓦松(B)HPLC 色谱图

0.414、0.310、0.018、0.112、0.354、0.216、0.072、0.158、0.026、0.390、0.272、0.046、0.058、0.042、0.230 mg/mL 的对照品贮备液;精密吸取对照品贮备液 5 mL,置 100 mL 容量瓶中,用 70% 甲醇定容,即得(上述 15 个对照品质量浓度分别为 20.70、15.50、0.90、5.60、17.70、10.80、3.60、7.90、1.30、19.50、13.60、2.30、2.90、2.10、11.50 μg/mL)。

2.3 线性关系考察 分别精密量取对照品贮备液 0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0 mL,置不同的 20 mL 量瓶中,用 70% 甲醇定容。分别注入液相色谱仪进行测定,记录没食子酸、原儿茶酸、对羟基苯甲酸、异香草酸、木犀草苷、异槲皮苷、紫云英苷、槲皮素、草质素、山柰酚、齐墩果酸、木栓酮、蒲公英赛酮、胡萝卜苷、β-谷甾醇峰面积,以各对照品质量浓度为横轴(X),峰面积为纵轴(Y)进行线性回归分析^[19-20]。结果见表 2。

表 2 15 种成分线性关系

成分	回归方程	线性范围(μg/mL)	r
没食子酸	$7.336 \times 10^6 X + 2143.800$	0.207~103.50	0.999 3
原儿茶酸	$5.885 \times 10^6 X + 966.100$	0.155~77.50	0.999 6
对羟基苯甲酸	$6.315 \times 10^5 X - 324.500$	0.09~4.50	0.999 4
异香草酸	$2.956 \times 10^6 X - 1037.300$	0.56~28.00	0.999 5
木犀草苷	$6.229 \times 10^6 X + 995.000$	1.77~88.50	0.999 9
异槲皮苷	$4.082 \times 10^6 X + 749.700$	1.08~54.00	0.999 7
紫云英苷	$2.380 \times 10^6 X + 1127.200$	0.36~18.00	0.999 3
槲皮素	$3.200 \times 10^6 X + 2009.600$	0.79~39.50	0.999 8
草质素	$9.375 \times 10^5 X + 767.400$	0.13~6.50	0.999 6
山柰酚	$6.809 \times 10^6 X - 1625.800$	1.95~97.50	0.999 7
齐墩果酸	$5.346 \times 10^6 X + 1374.900$	1.36~68.00	0.999 7
木栓酮	$1.586 \times 10^6 X + 929.500$	0.23~11.50	0.999 9
蒲公英赛酮	$1.921 \times 10^6 X + 1517.900$	0.29~14.50	0.999 4
胡萝卜苷	$1.246 \times 10^6 X - 1085.600$	0.21~10.50	0.999 5
β-谷甾醇	$4.852 \times 10^6 X + 774.300$	1.15~57.50	0.999 8

2.4 精密度试验 取混合对照品溶液,连续进样 6 次,记录峰面积。没食子酸、原儿茶酸、对羟基苯甲酸、异香草酸、木犀草苷、异槲皮苷、紫云英苷、槲皮素、草质素、山柰酚、齐墩果酸、木栓酮、蒲公英赛酮、胡萝卜苷、β-谷甾醇峰面积的 RSD 值分别为 0.51%、0.66%、1.12%、0.93%、0.75%、1.02%、1.11%、1.08%、1.26%、0.58%、0.69%、1.37%、1.16%、1.29%、0.75%(n=6)。

2.5 稳定性试验 取瓦松(S1),按“2.2.1”项下方法制备供试品溶液,室温放置,于 0、4、8、12、16、20、24 h 进样检测,记录峰

面积。没食子酸、原儿茶酸、对羟基苯甲酸、异香草酸、木犀草苷、异槲皮苷、紫云英苷、槲皮素、草质素、山柰酚、齐墩果酸、木栓酮、蒲公英赛酮、胡萝卜苷、β-谷甾醇峰面积的 RSD 值分别为 0.73%、1.01%、1.69%、1.42%、1.13%、1.58%、1.75%、1.63%、1.87%、1.04%、1.09%、1.88%、1.53%、1.69%、1.35%(n=6)。

2.6 重复性试验 取瓦松粉末,精密称定,按“2.2.1”项下方法平行制备 6 份供试品溶液,进样检测,记录峰面积。计算没食子酸、原儿茶酸、对羟基苯甲酸、异香草酸、木犀草苷、异槲皮苷、紫云英苷、槲皮素、草质素、山柰酚、齐墩果酸、木栓酮、蒲公英赛酮、胡萝卜苷、β-谷甾醇含量。各成分含量的 RSD 值分别为 1.29%、1.52%、1.91%、1.73%、1.58%、1.65%、1.84%、1.72%、1.92%、1.64%、1.75%、1.81%、1.77%、1.90%、1.51%(n=6)。

2.7 加样回收率试验 取已知没食子酸、原儿茶酸、对羟基苯甲酸、异香草酸、木犀草苷、异槲皮苷、紫云英苷、槲皮素、草质素、山柰酚、齐墩果酸、木栓酮、蒲公英赛酮、胡萝卜苷、β-谷甾醇含量的瓦松(S1)0.25 g,精密称定,平行 9 份,分别精密加入与样品中各成分含量相当于 80%、100%、120% 的混合对照品溶液(每 1 mL 溶液中含没食子酸、原儿茶酸、对羟基苯甲酸、异香草酸、木犀草苷、异槲皮苷、紫云英苷、槲皮素、草质素、山柰酚、齐墩果酸、木栓酮、蒲公英赛酮、胡萝卜苷、β-谷甾醇的含量分别为 0.247、0.154、0.01、0.058、0.179、0.102、0.038、0.083、0.014、0.219、0.134、0.026、0.029、0.017、0.124 mg),再按“2.2.1”项下方法制备供试品溶液,进样,计算 15 个成分的平均加样回收率及 RSD 值。结果见表 3。

表 3 加样回收率试验结果

成分	称样量/g	样品中含量/mg	加入量/mg	测得量/mg	加样回收率/%	平均加样回收率/%	RSD/%
没食子酸	0.251 1	0.244 6	0.197 6	0.438 5	98.13	98.69	1.26
	0.254 6	0.248 0	0.197 6	0.437 8	96.05		
	0.246 7	0.240 3	0.197 6	0.436 1	99.09		
	0.248 0	0.241 6	0.247 0	0.489 5	100.36		
	0.252 9	0.246 3	0.247 0	0.491 7	99.35		
	0.250 2	0.243 7	0.247 0	0.486 8	98.42		
	0.247 5	0.241 1	0.296 4	0.536 6	99.70		
	0.249 3	0.242 8	0.296 4	0.533 3	98.01		
	0.250 6	0.244 1	0.296 4	0.537 9	99.12		
原儿茶酸	0.251 1	0.158 4	0.123 2	0.277 6	96.75	99.10	1.07
	0.254 6	0.160 7	0.123 2	0.283 2	99.43		
	0.246 7	0.155 7	0.123 2	0.277 4	98.78		
	0.248 0	0.156 5	0.154 0	0.309 1	99.09		

续表3:

成分	称样量/g	样品中含量/mg	加入量/mg	测得量/mg	加样回收率/%	平均加样回收率/%	RSD/%
原儿茶酸	0.252 9	0.159 6	0.154 0	0.313 9	100.19		
	0.250 2	0.157 9	0.154 0	0.310 5	99.09		
	0.247 5	0.156 2	0.184 8	0.341 2	100.11		
	0.249 3	0.157 3	0.184 8	0.339 3	98.48		
	0.250 6	0.158 1	0.184 8	0.342 8	99.95		
对羟基苯甲酸	0.251 1	0.009 5	0.008 8	0.018 0	96.59	98.50	1.60
	0.254 6	0.009 7	0.008 8	0.018 3	97.73		
	0.246 7	0.009 4	0.008 8	0.018 1	98.86		
	0.248 0	0.009 4	0.011 0	0.020 1	97.27		
	0.252 9	0.009 6	0.011 0	0.020 4	98.18		
	0.250 2	0.009 5	0.011 0	0.020 6	100.91		
	0.247 5	0.009 4	0.013 2	0.022 5	99.24		
	0.249 3	0.009 5	0.013 2	0.022 3	96.97		
	0.250 6	0.009 5	0.013 2	0.022 8	100.76		
	0.251 1	0.059 5	0.046 4	0.104 1	96.12	96.93	1.11
	0.254 6	0.060 3	0.046 4	0.105 3	96.98		
	0.246 7	0.058 5	0.046 4	0.104 7	99.57		
	0.248 0	0.058 8	0.058 0	0.114 5	96.03		
	0.252 9	0.059 9	0.058 0	0.116 0	96.72		
	0.250 2	0.059 3	0.058 0	0.115 3	96.55		
	0.247 5	0.058 7	0.069 6	0.125 7	96.26		
	0.249 3	0.059 1	0.069 6	0.126 4	96.70		
	0.250 6	0.059 4	0.069 6	0.127 2	97.41		
	0.251 1	0.177 3	0.143 2	0.320 6	100.07	100.01	0.81
木犀草苷	0.254 6	0.179 7	0.143 2	0.323 2	100.21		
	0.246 7	0.174 2	0.143 2	0.318 5	100.77		
	0.248 0	0.175 1	0.179 0	0.355 7	100.89		
	0.252 9	0.178 5	0.179 0	0.354 3	98.21		
	0.250 2	0.176 6	0.179 0	0.355 8	100.11		
	0.247 5	0.174 7	0.214 8	0.389 6	100.05		
	0.249 3	0.176 0	0.214 8	0.391 8	100.47		
	0.250 6	0.176 9	0.214 8	0.390 3	99.35		
	0.251 1	0.105 0	0.081 6	0.186 7	100.12	99.90	0.90
	0.254 6	0.106 4	0.081 6	0.188 8	100.98		
	0.246 7	0.103 1	0.081 6	0.183 9	99.02		
	0.248 0	0.103 7	0.102 0	0.204 1	98.43		
	0.252 9	0.105 7	0.102 0	0.207 8	100.10		
	0.250 2	0.104 6	0.102 0	0.206 2	99.61		
	0.247 5	0.103 5	0.122 4	0.227 0	100.90		
	0.249 3	0.104 2	0.122 4	0.227 5	100.74		
	0.250 6	0.104 8	0.122 4	0.226 2	99.18		
	0.251 1	0.037 9	0.030 4	0.067 9	98.68	98.12	1.14
	0.254 6	0.038 4	0.030 4	0.068 5	99.01		
	0.246 7	0.037 3	0.030 4	0.067 1	98.03		
	0.248 0	0.037 4	0.038 0	0.074 0	96.32		
	0.252 9	0.038 2	0.038 0	0.075 5	98.16		
	0.250 2	0.037 8	0.038 0	0.074 6	96.84		
	0.247 5	0.037 4	0.045 6	0.081 8	97.37		
	0.249 3	0.037 6	0.045 6	0.082 7	98.90		
	0.250 6	0.037 8	0.045 6	0.083 3	99.78		
	0.251 1	0.081 9	0.066 4	0.148 8	100.75	100.19	0.81

续表3:

成分	称样量/g	样品中含量/mg	加入量/mg	测得量/mg	加样回收率/%	平均加样回收率/%	RSD/%
槲皮素	0.254 6	0.083 0	0.066 4	0.149 6	100.30		
	0.246 7	0.080 4	0.066 4	0.146 9	100.15		
	0.248 0	0.080 8	0.083 0	0.164 3	100.60		
	0.252 9	0.082 4	0.083 0	0.166 1	100.84		
	0.250 2	0.081 6	0.083 0	0.164 3	99.64		
	0.247 5	0.080 7	0.099 6	0.180 6	100.30		
	0.249 3	0.081 3	0.099 6	0.179 2	98.29		
	0.250 6	0.081 7	0.099 6	0.182 1	100.80		
	0.251 1	0.013 3	0.011 2	0.024 3	98.21	98.30	1.23
	0.254 6	0.013 5	0.011 2	0.024 4	97.32		
	0.246 7	0.013 1	0.011 2	0.023 9	96.43		
	0.248 0	0.013 1	0.014 0	0.026 8	97.86		
	0.252 9	0.013 4	0.014 0	0.027 3	99.29		
	0.250 2	0.013 3	0.014 0	0.027 1	98.57		
	0.247 5	0.013 1	0.016 8	0.029 5	97.62		
	0.249 3	0.013 2	0.016 8	0.030 1	100.60		
	0.250 6	0.013 3	0.016 8	0.029 9	98.81		
	0.251 1	0.219 0	0.175 2	0.393 0	99.32	99.12	0.97
	0.254 6	0.222 0	0.175 2	0.396 8	99.77		
	0.246 7	0.215 1	0.175 2	0.391 5	100.68		
	0.248 0	0.216 3	0.219 0	0.433 9	99.36		
	0.252 9	0.220 5	0.219 0	0.438 7	99.63		
	0.250 2	0.218 2	0.219 0	0.431 5	97.40		
	0.247 5	0.215 8	0.262 8	0.475 1	98.67		
	0.249 3	0.217 4	0.262 8	0.477 9	99.12		
	0.250 6	0.218 5	0.262 8	0.476 4	98.14		
	0.251 1	0.137 6	0.107 2	0.241 1	96.55	97.91	1.12
	0.254 6	0.139 5	0.107 2	0.245 3	98.69		
	0.246 7	0.135 2	0.107 2	0.240 9	98.60		
	0.248 0	0.135 9	0.134 0	0.267 5	98.21		
	0.252 9	0.138 6	0.134 0	0.272 3	99.78		
	0.250 2	0.137 1	0.134 0	0.268 1	97.76		
	0.247 5	0.135 6	0.160 8	0.291 4	96.89		
	0.249 3	0.136 6	0.160 8	0.291 8	96.52		
	0.250 6	0.137 3	0.160 8	0.295 2	98.20		
木栓酮	0.251 1	0.024 4	0.020 8	0.044 5	96.63	96.99	1.28
	0.254 6	0.024 7	0.020 8	0.045 5	100.00		
	0.246 7	0.023 9	0.020 8	0.043 9	96.15		
	0.248 0	0.024 1	0.026 0	0.049 5	97.69		
	0.252 9	0.024 5	0.026 0	0.049 6	96.54		
	0.250 2	0.024 3	0.026 0	0.049 3	96.15		
	0.247 5	0.024 0	0.031 2	0.054 1	96.47		
	0.249 3	0.024 2	0.031 2	0.054 2	96.15		
	0.250 6	0.024 3	0.031 2	0.054 6	97.12		
	0.251 1	0.028 1	0.023 2	0.051 1	99.14	98.33	1.43
蒲公英赛酮	0.254 6	0.028 5	0.023 2	0.051 4	98.71		
	0.246 7	0.027 6	0.023 2	0.050 1	96.98		
	0.248 0	0.027 8	0.029 0	0.056 2	97.93		
	0.252 9	0.028 3	0.029 0	0.056 4	96.90		
	0.250 2	0.028 0	0.029 0	0.055 9	96.21		
	0.247 5	0.027 7	0.034 8	0.062 2	99.14		

续表3:

成分	称样量/g	样品中含量/mg	加入量/mg	测得量/mg	加样回收率/%	平均加样回收率/%	RSD/%
蒲公英赛酮	0.249 3	0.027 9	0.034 8	0.062 6	99.71		
	0.250 6	0.028 1	0.034 8	0.063 0	100.29		
胡萝卜苷	0.251 1	0.019 1	0.013 6	0.032 2	96.32	97.63	1.49
	0.254 6	0.019 3	0.013 6	0.032 7	98.53		
	0.246 7	0.018 7	0.013 6	0.031 9	97.06		
	0.248 0	0.018 8	0.017 0	0.035 2	96.47		
	0.252 9	0.019 2	0.017 0	0.035 7	97.06		
	0.250 2	0.019 0	0.017 0	0.035 6	97.65		
	0.247 5	0.018 8	0.020 4	0.039 3	100.49		
β-谷甾醇	0.249 3	0.018 9	0.020 4	0.038 5	96.08		
	0.250 6	0.019 0	0.020 4	0.039 2	99.02		
	0.251 1	0.123 3	0.099 2	0.222 1	99.60	98.21	1.18
	0.254 6	0.125 0	0.099 2	0.223 2	98.99		
	0.246 7	0.121 1	0.099 2	0.218 4	98.08		
	0.248 0	0.121 8	0.124 0	0.244 3	98.79		
	0.252 9	0.124 2	0.124 0	0.246 8	98.87		
	0.250 2	0.122 8	0.124 0	0.244 0	97.74		
	0.247 5	0.121 5	0.148 8	0.265 1	96.51		
	0.249 3	0.122 4	0.148 8	0.265 7	96.30		
	0.250 6	0.123 0	0.148 8	0.270 3	98.99		

2.8 含量测定 取18批瓦松样品粉末,按“2.2.1”项下方法制备供试品溶液,进样分析,计算15个指标成分的含量,结果见表4。不同产地瓦松中各指标成分含量存在一定的差异,其中槲皮素含量为0.192~0.410 mg/g,编号为S18的样品不符合2020年版《中华人民共和国药典》中瓦松的质量要求。这可能与所采集样品生长地的土壤性质、降雨有关。

2.9 醇溶性浸出物含量测定 取18批瓦松样品粉末,以乙醇为溶剂,采用2020年版《中华人民共和国药典》四部(通则2201)^[21]项下热浸法测定。结果18批瓦松中醇溶性浸出物依次为4.3%、4.9%、4.9%、4.9%、5.2%、5.4%、4.4%、6.8%、6.3%、

6.6%、7.0%、6.1%、5.8%、3.9%、3.7%、3.8%、3.6%、3.7%,均符合2020年版《中华人民共和国药典》中瓦松的质量要求。

2.10 化学计量学评价模式 为了进一步对不同产地瓦松进行比较,明确产地间质量差异,本研究在多指标定量分析^[22-23]基础上,以18批瓦松中没食子酸、原儿茶酸、对羟基苯甲酸、异香草酸、木犀草苷、异槲皮苷、紫云英苷、槲皮素、草质素、山柰酚、齐墩果酸、木栓酮、蒲公英赛酮、胡萝卜苷、β-谷甾醇、醇溶性浸出物含量数据为变量,运用SIMCA 14.1软件,以2个主成分建立坐标系,构建18批瓦松的PCA得分模型(见图2)。模型显示代表18批瓦松的散点基本分布于3个区域,S1~S7位于得分图左上方,S8~S13位于得分图右下方,S14~S18位于得分图左下方,所有数据点均落在95%置信区间。为寻找对质量影响较大的差异质量标志物,本研究进一步采用无监督的OPLS-DA,将不同组别间的差异最大化地展示,得到OPLS-DA模型,其中模型质量参数均大于0.5(见图3)。OPLS-DA模型得分图显示18批瓦松分类更显著,产地相近的样品聚为一组。根据16个指标的变量权重重要性排序(variable importance projection, VIP)值大于1来筛选差异化合物,对质量差异影响程度从大到小依次为山柰酚、槲皮素、没食子酸、β-谷甾醇、木犀草苷、原儿茶酸和齐墩果酸。这7个成分对于区分不同产地瓦松具有重要作用。(见图4)

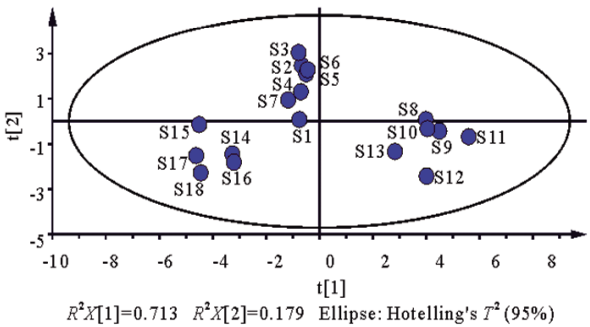


图 2 PCA 得分图

表 4 瓦松中 15 个成分含量测定结果 (n=3,mg/g)

成分	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14	S15	S16	S17	S18
没食子酸	0.974±0.115	0.886±0.102	0.998±0.059	0.930±0.128	0.952±0.111	1.000±0.131	0.879±0.104	1.230±0.097	1.285±0.082	1.206±0.038	1.318±0.079	1.258±0.102	1.173±0.125	0.791±0.044	0.827±0.068	0.846±0.071	0.799±0.118	0.768±0.129
原儿茶酸	0.631±0.106	0.595±0.037	0.408±0.045	0.492±0.016	0.561±0.117	0.477±0.122	0.437±0.095	0.711±0.061	0.747±0.043	0.781±0.029	0.887±0.108	0.816±0.082	0.672±0.049	0.473±0.116	0.361±0.027	0.413±0.066	0.331±0.075	0.378±0.089
对羟基苯甲酸	0.038±0.001	0.049±0.006	0.053±0.002	0.044±0.003	0.047±0.001	0.046±0.001	0.040±0.001	0.035±0.001	0.042±0.002	0.030±0.001	0.037±0.001	0.029±0.002	0.032±0.001	0.027±0.001	0.031±0.003	0.034±0.002	0.024±0.001	0.022±0.004
异香草酸	0.237±0.015	0.257±0.039	0.243±0.028	0.282±0.014	0.263±0.026	0.272±0.031	0.302±0.047	0.304±0.022	0.378±0.018	0.320±0.016	0.366±0.020	0.340±0.039	0.330±0.028	0.177±0.050	0.216±0.029	0.242±0.013	0.222±0.027	0.207±0.031
木犀草苷	0.706±0.115	0.794±0.139	1.079±0.171	0.952±0.095	0.902±0.083	0.996±0.136	1.035±0.117	0.691±0.122	0.591±0.076	0.852±0.043	0.640±0.091	0.575±0.101	0.750±0.098	0.972±0.062	1.145±0.156	0.976±0.118	1.168±0.097	1.023±1.105
异槲皮苷	0.418±0.062	0.463±0.033	0.439±0.029	0.405±0.018	0.427±0.073	0.392±0.038	0.365±0.022	0.536±0.019	0.568±0.046	0.512±0.051	0.557±0.032	0.545±0.049	0.523±0.071	0.354±0.059	0.356±0.052	0.365±0.037	0.332±0.026	0.345±0.040
紫云英苷	0.151±0.021	0.163±0.015	0.184±0.009	0.173±0.013	0.168±0.016	0.184±0.017	0.174±0.016	0.210±0.011	0.205±0.007	0.224±0.022	0.217±0.009	0.194±0.016	0.200±0.013	0.143±0.018	0.141±0.024	0.146±0.017	0.136±0.008	0.130±0.003
槲皮素	0.326±0.051	0.376±0.030	0.410±0.028	0.371±0.046	0.401±0.060	0.409±0.021	0.354±0.019	0.357±0.008	0.274±0.016	0.382±0.028	0.316±0.009	0.209±0.017	0.346±0.012	0.267±0.035	0.233±0.006	0.229±0.029	0.252±0.033	0.192±0.018
草质素	0.053±0.009	0.062±0.005	0.040±0.013	0.050±0.001	0.059±0.008	0.047±0.014	0.043±0.010	0.081±0.009	0.079±0.006	0.075±0.003	0.085±0.015	0.088±0.020	0.072±0.017	0.033±0.009	0.029±0.016	0.031±0.005	0.028±0.010	0.025±0.007
山柰酚	0.872±0.019	1.010±0.057	1.118±0.116	0.966±0.123	1.047±0.095	1.093±0.108	0.893±0.082	1.384±0.037	1.285±0.111	1.336±0.037	1.433±0.058	1.232±0.136	1.181±0.091	0.788±0.040	0.750±0.183	0.770±0.206	0.726±0.077	0.753±0.052
齐墩果酸	0.548±0.091	0.588±0.036	0.556±0.028	0.622±0.017	0.641±0.105	0.661±0.129	0.588±0.117	0.467±0.110	0.493±0.057	0.453±0.036	0.423±0.041	0.516±0.020	0.533±0.121	0.672±0.111	0.779±0.075	0.757±0.038	0.820±0.134	0.796±0.090
木栓酮	0.097±0.022	0.103±0.015	0.107±0.004	0.129±0.010	0.115±0.006	0.122±0.003	0.132±0.031	0.168±0.015	0.174±0.027	0.161±0.036	0.181±0.019	0.155±0.007	0.139±0.005	0.082±0.012	0.075±0.020	0.078±0.035	0.062±0.021	0.068±0.014
蒲公英赛酮	0.112±0.006	0.103±0.003	0.116±0.014	0.114±0.015	0.111±0.003	0.122±0.009	0.114±0.010	0.135±0.006	0.141±0.004	0.144±0.005	0.146±0.017	0.138±0.025	0.122±0.022	0.097±0.001	0.092±0.003	0.096±0.002	0.089±0.002	0.087±0.003
胡萝卜苷	0.076±0.011	0.096±0.006	0.082±0.003	0.087±0.004	0.090±0.011	0.081±0.014	0.076±0.007	0.063±0.004	0.060±0.002	0.056±0.003	0.052±0.016	0.049±0.008	0.046±0.003	0.066±0.002	0.101±0.012	0.074±0.005	0.069±0.006	0.067±0.001
β-谷甾醇	0.491±0.053	0.589±0.009	0.594±0.028	0.488±0.031	0.540±0.024	0.572±0.013	0.511±0.062	0.457±0.066	0.446±0.027	0.430±0.019	0.415±0.020	0.399±0.017	0.388±0.006	0.452±0.053	0.515±0.041	0.371±0.033	0.478±0.026	0.468±0.015

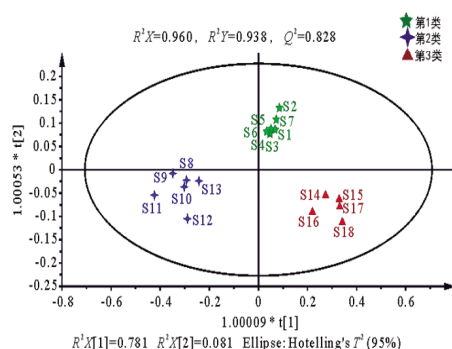
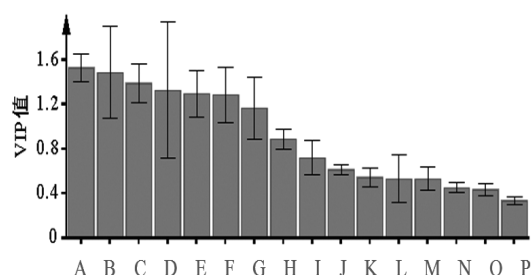


图3 18批瓦松样品 OPLS-DA 得分图



注:A.山柰酚;B.槲皮素;C.没食子酸;D.β-谷甾醇;E.木犀草苷;F.原儿茶酸;G.齐墩果酸;H.异槲皮苷;I.异香草酸;J.木栓酮;K.紫云英苷;L.对羟基苯甲酸;M.胡萝卜苷;N.草质素;O.蒲公英赛酮;P.醇溶性浸出物。

图4 基于 OPLS-DA 的 VIP 图

2.11 熵权TOPSIS分析模块的建立

2.11.1 含量原始数据标准化处理 18批瓦松中没食子酸、原儿茶酸、对羟基苯甲酸、异香草酸、木犀草苷、异槲皮苷、紫

云英苷、槲皮素、草质素、山柰酚、齐墩果酸、木栓酮、蒲公英赛酮、胡萝卜苷、β-谷甾醇、醇溶性浸出物均为正向指标,使用公式 $Y_{ij} = \frac{X_{ij} - \min(x_j)}{\max(x_j) - \min(x_j)}$ 对含量原始数据进行标准化处理^[24],处理后数值见表5。

2.11.2 熵权TOPSIS法样品质量排序 参考相关公式 $E_k =$

$-\frac{1}{\ln 12} \sum_{i=1}^{12} Z_{ik} \ln Z_{ik}$ (式中 $Z_{ik} = X_{ik} / \sum_{i=1}^{12} X_{ik}$;若 $Z_{ik} = 0$,则 $\ln Z_{ik} = 0$) 计算16个评价指标的信息熵,再按公式 $W_k = \frac{1 - E_k}{13 - \sum E_k}$ 计算16个评价指

标的相对权重^[25]。没食子酸、原儿茶酸、对羟基苯甲酸、异香草酸、木犀草苷、异槲皮苷、紫云英苷、槲皮素、草质素、山柰酚、齐墩果酸、木栓酮、蒲公英赛酮、胡萝卜苷、β-谷甾醇、醇溶性浸出物的信息熵分别为0.888 4、0.902 4、0.929 5、0.938 1、0.921 6、0.893 2、0.915 9、0.930 5、0.898 6、0.887 6、0.918 8、0.914 2、0.910 7、0.925 2、0.927 0和0.883 9,权重分别为0.078 9、0.069 0、0.049 8、0.043 8、0.055 4、0.075 5、0.059 5、0.049 1、0.071 7、0.079 5、0.057 4、0.060 7、0.063 1、0.052 9、0.051 6和0.082 1。将16个指标的权重与归一化处理后数据相乘得加权决策矩阵,具体数据见表6,以矩阵中每个指标的最大值为最优

方案(Z_j^+),最小值为最劣方案(Z_j^-),利用公式 $D_j^+ = \sqrt{\sum_{i=1}^n (Z_{ij} - Z_j^+)^2}$ 、

$D_j^- = \sqrt{\sum_{i=1}^n (Z_{ij} - Z_j^-)^2}$ 、 $C_i = \frac{D_i^-}{D_i^+ + D_i^-}$ 计算各指标到最优方案的

距离(D_i^+)、到最劣方案的距离(D_i^-)及各指标最优解的欧氏贴近度(C_i)。根据 C_i 值对不同产地瓦松质量进行排序^[26],质量排名前6位的瓦松为编号为S8~S13的样品。(见表7)

表5 瓦松中的16个指标含量原始数据标准化处理结果

编号	没食子酸	原儿茶酸	对羟基苯甲酸	异香草酸	木犀草苷	异槲皮苷	紫云英苷	槲皮素	草质素	山柰酚	齐墩果酸	木栓酮	蒲公英赛酮	胡萝卜苷	β-谷甾醇	醇溶性浸出物
S1	0.374 5	0.539 6	0.516 1	0.298 5	0.220 9	0.364 4	0.223 4	0.614 7	0.444 4	0.206 5	0.314 9	0.294 1	0.423 7	0.545 5	0.538 1	0.205 9
S2	0.214 5	0.474 8	0.871 0	0.398 0	0.369 3	0.555 1	0.351 1	0.844 0	0.587 3	0.401 7	0.415 6	0.344 5	0.271 2	0.909 1	0.977 6	0.382 4
S3	0.418 2	0.138 5	1.000 0	0.328 4	0.849 9	0.453 4	0.574 5	1.000 0	0.238 1	0.554 5	0.335 0	0.378 2	0.491 5	0.654 5	1.000 0	0.382 4
S4	0.294 5	0.289 6	0.709 7	0.522 4	0.635 8	0.309 3	0.457 4	0.821 1	0.396 8	0.339 5	0.501 3	0.563 0	0.457 6	0.745 5	0.524 7	0.382 4
S5	0.334 5	0.413 7	0.806 5	0.427 9	0.551 4	0.402 5	0.404 3	0.958 7	0.539 7	0.454 0	0.549 1	0.445 4	0.406 8	0.800 0	0.757 8	0.470 6
S6	0.421 8	0.262 6	0.774 2	0.472 6	0.709 9	0.254 2	0.574 5	0.995 4	0.349 2	0.519 1	0.599 5	0.504 2	0.593 2	0.636 4	0.901 3	0.529 4
S7	0.201 8	0.190 6	0.580 6	0.621 9	0.775 7	0.139 8	0.468 1	0.743 1	0.285 7	0.236 2	0.415 6	0.588 2	0.457 6	0.545 5	0.627 8	0.235 3
S8	0.840 0	0.683 5	0.419 4	0.631 8	0.195 6	0.864 4	0.851 1	0.756 9	0.888 9	0.930 7	0.110 8	0.890 8	0.813 6	0.309 1	0.385 7	0.941 2
S9	0.940 0	0.748 2	0.645 2	1.000 0	0.027 0	1.000 0	0.797 9	0.376 1	0.857 1	0.790 7	0.176 3	0.941 2	0.915 3	0.254 5	0.336 3	0.794 1
S10	0.796 4	0.809 4	0.258 1	0.711 4	0.467 1	0.762 7	1.000 0	0.871 6	0.793 7	0.862 8	0.075 6	0.831 9	0.966 1	0.181 8	0.264 6	0.882 4
S11	1.000 0	1.000 0	0.483 9	0.940 3	0.109 6	0.953 4	0.925 5	0.568 8	0.952 4	1.000 0	0.000 0	1.000 0	1.000 0	0.109 1	0.197 3	1.000 0
S12	0.890 9	0.872 3	0.225 8	0.810 9	0.000 0	0.902 5	0.680 9	0.078 0	1.000 0	0.715 7	0.234 3	0.781 5	0.864 4	0.054 5	0.125 6	0.735 3
S13	0.736 4	0.613 3	0.322 6	0.761 2	0.295 1	0.809 3	0.744 7	0.706 4	0.746 0	0.643 6	0.277 1	0.647 1	0.593 2	0.000 0	0.076 2	0.647 1
S14	0.041 8	0.255 4	0.161 3	0.000 0	0.669 5	0.093 2	0.138 3	0.344 0	0.127 0	0.087 7	0.627 2	0.168 1	0.169 5	0.363 6	0.363 2	0.088 2
S15	0.107 3	0.054 0	0.290 3	0.194 0	0.961 2	0.101 7	0.117 0	0.188 1	0.063 5	0.033 9	0.896 7	0.109 2	0.084 7	1.000 0	0.645 7	0.029 4
S15	0.141 8	0.147 5	0.387 1	0.323 4	0.676 2	0.139 8	0.170 2	0.169 7	0.095 2	0.062 2	0.841 3	0.134 5	0.152 5	0.509 1	0.000 0	0.058 8
S17	0.056 4	0.000 0	0.064 5	0.223 9	1.000 0	0.000 0	0.063 8	0.275 2	0.047 6	0.000 0	1.000 0	0.000 0	0.033 9	0.418 2	0.479 8	0.000 0
S18	0.000 0	0.084 5	0.000 0	0.149 3	0.755 5	0.055 1	0.000 0	0.000 0	0.000 0	0.038 2	0.939 5	0.050 4	0.000 0	0.381 8	0.435 0	0.029 4

表 6 熵权矩阵

编号	没食子酸	原儿茶酸	对羟基苯甲酸	异香草酸	木犀草苷	异槲皮苷	紫云英苷	槲皮素	草质素	山柰酚	齐墩果酸	木栓酮	蒲公英赛酮	胡萝卜苷	β-谷甾醇	醇溶性浸出物
S1	0.029 5	0.037 2	0.025 7	0.013 1	0.012 2	0.027 5	0.013 3	0.030 2	0.031 9	0.016 4	0.018 1	0.017 9	0.026 7	0.028 9	0.027 8	0.016 9
S2	0.016 9	0.032 8	0.043 4	0.017 4	0.020 5	0.041 9	0.020 9	0.041 4	0.042 1	0.031 9	0.023 9	0.020 9	0.017 1	0.048 1	0.050 4	0.031 4
S3	0.033 0	0.009 6	0.049 8	0.014 4	0.047 1	0.034 2	0.034 2	0.049 1	0.017 1	0.044 1	0.019 2	0.023 0	0.031 0	0.034 6	0.051 6	0.031 4
S4	0.023 2	0.020 0	0.035 3	0.022 9	0.035 2	0.023 4	0.027 2	0.040 3	0.028 5	0.027 0	0.028 8	0.034 2	0.028 9	0.039 4	0.027 1	0.031 4
S5	0.026 4	0.028 5	0.040 2	0.018 7	0.030 5	0.030 4	0.024 1	0.047 1	0.038 7	0.036 1	0.031 5	0.027 0	0.025 7	0.042 3	0.039 1	0.038 6
S6	0.033 3	0.018 1	0.038 6	0.020 7	0.039 3	0.019 2	0.034 2	0.048 9	0.025 0	0.041 3	0.034 4	0.030 6	0.037 4	0.033 7	0.046 5	0.043 5
S7	0.015 9	0.013 2	0.028 9	0.027 2	0.043 0	0.010 6	0.027 9	0.036 5	0.020 5	0.018 8	0.023 9	0.035 7	0.028 9	0.028 9	0.032 4	0.019 3
S8	0.066 3	0.047 2	0.020 9	0.027 7	0.010 8	0.065 3	0.050 6	0.037 2	0.063 7	0.074 0	0.006 4	0.054 1	0.051 3	0.016 4	0.019 9	0.077 3
S9	0.074 2	0.051 6	0.032 1	0.043 8	0.001 5	0.075 5	0.047 5	0.018 5	0.061 5	0.062 9	0.010 1	0.057 1	0.057 8	0.013 5	0.017 4	0.065 2
S10	0.062 8	0.055 8	0.012 9	0.031 2	0.025 9	0.057 6	0.059 5	0.042 8	0.056 9	0.068 6	0.004 3	0.050 5	0.061 0	0.009 6	0.013 7	0.072 4
S11	0.078 9	0.069 0	0.024 1	0.041 2	0.006 1	0.072 0	0.055 1	0.027 9	0.068 3	0.079 5	0.000 0	0.060 7	0.063 1	0.005 8	0.010 2	0.082 1
S12	0.070 3	0.060 2	0.011 2	0.035 5	0.000 0	0.068 1	0.040 5	0.003 8	0.071 7	0.056 9	0.013 4	0.047 4	0.054 5	0.002 9	0.006 5	0.060 4
S13	0.058 1	0.042 3	0.016 1	0.033 3	0.016 3	0.061 1	0.044 3	0.034 7	0.053 5	0.051 2	0.015 9	0.039 3	0.037 4	0.000 0	0.003 9	0.053 1
S14	0.003 3	0.017 6	0.008 0	0.000 0	0.037 1	0.007 0	0.008 2	0.016 9	0.009 1	0.007 0	0.036 0	0.010 2	0.010 7	0.019 2	0.018 7	0.007 2
S15	0.008 5	0.003 7	0.014 5	0.008 5	0.053 3	0.007 7	0.007 0	0.009 2	0.004 6	0.002 7	0.051 5	0.006 6	0.005 3	0.052 9	0.033 3	0.002 4
S15	0.011 2	0.010 2	0.019 3	0.014 2	0.037 5	0.010 6	0.010 1	0.008 3	0.006 8	0.004 9	0.048 3	0.008 2	0.009 6	0.026 9	0.000 0	0.004 8
S17	0.000 5	0.000 0	0.003 2	0.009 8	0.055 4	0.000 0	0.003 8	0.013 5	0.003 4	0.000 0	0.057 4	0.000 0	0.002 1	0.022 1	0.024 8	0.000 0
S18	0.000 0	0.005 8	0.000 0	0.006 5	0.041 9	0.004 2	0.000 0	0.000 0	0.000 0	0.003 0	0.053 9	0.003 1	0.000 0	0.020 2	0.022 4	0.002 4

表 7 18 批瓦松品质排序

编号	D_i^+	D_i^-	C_i	排序
S1	0.161 2	0.094 4	0.369 3	13
S2	0.135 0	0.132 3	0.494 9	10
S3	0.137 6	0.137 2	0.499 3	9
S4	0.141 0	0.116 9	0.453 3	11
S5	0.126 4	0.132 1	0.511 0	8
S6	0.127 9	0.135 9	0.515 2	7
S7	0.162 0	0.104 6	0.392 3	12
S8	0.095 6	0.187 9	0.662 8	2
S9	0.101 3	0.187 8	0.649 6	3
S10	0.099 3	0.183 3	0.648 6	4
S11	0.104 0	0.209 4	0.668 2	1
S12	0.122 0	0.175 4	0.589 8	5
S13	0.117 4	0.154 3	0.567 9	6
S14	0.201 8	0.066 8	0.248 7	18
S15	0.201 8	0.100 2	0.331 8	14
S16	0.201 0	0.075 6	0.273 3	16
S17	0.217 7	0.088 2	0.288 3	15
S18	0.218 9	0.075 4	0.256 2	17

3 讨 论

3.1 指标性成分的选择 瓦松为全草入药,基本采集于野外。瓦松中富含黄酮类、有机酸类、三萜类、甾醇类等成分,在抗肿瘤、抗癌、强心、抗病毒及免疫调节等方面均有较好的作用。其中黄酮类成分为发挥药效的主要活性物质。没食子酸、原儿茶酸、对羟基苯甲酸、异香草酸等有机酸类化合物具有肝脏乙醇解毒作用^[7];木犀草苷、异槲皮苷、紫云英苷、槲皮素、草质素、山柰酚等黄酮类化合物具有极强的1,1-二苯基-2-三硝基苯肼自由基清除能力^[27];以齐墩果酸、木栓酮、蒲公英赛酮为代表的三萜类化合物有较强的抗氧化活性^[28];胡萝

卜苷和β-谷甾醇为甾醇类物质,具有较好的抗炎及抗氧化作用^[29]。故本试验选取没食子酸、原儿茶酸、对羟基苯甲酸、异香草酸、木犀草苷、异槲皮苷、紫云英苷、槲皮素、草质素、山柰酚、齐墩果酸、木栓酮、蒲公英赛酮、胡萝卜苷和β-谷甾醇作为定量检测的指标成分。同时本试验选取各成分含量相对居中的S1样品进行重复性试验和加样回收率试验。

3.2 供试品溶液制备方法的选择及色谱条件的优化 本实验采用不同浓度的甲醇溶液,超声提取了同一批瓦松样品,以没食子酸、原儿茶酸、对羟基苯甲酸、异香草酸、木犀草苷、异槲皮苷、紫云英苷、槲皮素、草质素、山柰酚、齐墩果酸、木栓酮、蒲公英赛酮、胡萝卜苷和β-谷甾醇含量为比较对象,最终确定70%甲醇超声提取30 min为瓦松供试品制备方法。实验通过紫外扫描的方法确定了15个化学成分的检测波长:取没食子酸、原儿茶酸、对羟基苯甲酸、异香草酸、木犀草苷、异槲皮苷、紫云英苷、槲皮素、草质素、山柰酚、齐墩果酸、木栓酮、蒲公英赛酮、胡萝卜苷、β-谷甾醇对照品溶液,利用二极管阵列检测器在190~400 nm波长范围进行扫描。结果发现没食子酸、原儿茶酸、对羟基苯甲酸和异香草酸在260 nm波长处均有显著吸收,木犀草苷、异槲皮苷、紫云英苷、槲皮素、草质素和山柰酚在360 nm波长处均有较大吸收,齐墩果酸、木栓酮、蒲公英赛酮、胡萝卜苷和β-谷甾醇为紫外末端吸收,故本试验选择在210 nm波长处检测。齐墩果酸、木栓酮、蒲公英赛酮、胡萝卜苷和β-谷甾醇存在紫外末端吸收,故本实验选取在末端吸收较小的乙腈为有机相、末端吸收的不同浓度磷酸溶液为水相,并以15个成分含量及杂质干扰情况为指标。最终本试验优化出乙腈-0.5%磷酸溶液为最佳流动相。

3.3 含量测定结果分析 本实验采用HPLC法同时检测了18批瓦松药材中没食子酸、原儿茶酸、对羟基苯甲酸、异香草酸、木犀草苷、异槲皮苷、紫云英苷、槲皮素、草质素、山柰酚、齐墩果酸、木栓酮、蒲公英赛酮、胡萝卜苷、β-谷甾醇的含量。

15个成分含量分别为0.768~1.318、0.331~0.887、0.022~0.053、0.177~0.378、0.575~1.168、0.332~0.568、0.130~0.224、0.192~0.410、0.025~0.088、0.726~1.433、0.423~0.820、0.062~0.181、0.087~0.146、0.046~0.101和0.371~0.594 mg/g。其中S11批次中没食子酸、原儿茶酸、山柰酚、蒲公英赛酮、胡萝卜苷的含量均最高,但齐墩果酸含量最低。该产地只采集1批样品,后期研究将采集更多样品加以考证,分析该产地瓦松药材质量差异的原因。S18批次中没食子酸、对羟基苯甲酸、紫云英苷、槲皮素、草质素、蒲公英赛酮含量均最低,后期研究同样需要采集更多样品进行分析。

3.4 质量评价结果分析 中药材浸出物含量较高的药物通常具有较好的临床疗效,故本研究将醇溶性浸出物也纳入评价指标。本实验利用统计软件对18批不同产地瓦松药材中16个指标的含量数据进行分析,结合样品产地信息,发现18批样品分为3类,且相邻产地聚为一组。不同产地瓦松的差异质量标志物为山柰酚、槲皮素、没食子酸、 β -谷甾醇、木犀草苷、原儿茶酸和齐墩果酸。为保证药材质量,这7个成分可作为重点质量监控对象。各成分含量均值的80%可作为限度以控制质量,即瓦松含山柰酚不得小于0.83 mg/g,含槲皮素不得小于0.25 mg/g,含没食子酸不得小于0.80 mg/g,含 β -谷甾醇不得小于0.38 mg/g,含木犀草苷不得小于0.70 mg/g,含原儿茶酸不得小于0.45 mg/g,含齐墩果酸不得小于0.48 mg/g。熵权TOPSIS法中相对接近度最大值为0.668 2,最小值为0.248 7,印证了样品间的质量存在差异。辽宁、黑龙江和内蒙古产地的瓦松整体质量较好。

本实验以瓦松药材中没食子酸、原儿茶酸、对羟基苯甲酸、异香草酸、木犀草苷、异槲皮苷、紫云英苷、槲皮素、草质素、山柰酚、齐墩果酸、木栓酮、蒲公英赛酮、胡萝卜苷、 β -谷甾醇和醇溶性浸出物的含量为指标,采用PCA、OPLS-DA及熵权TOPSIS法建立其质量差异评价模型。所建方法客观科学,可用于不同产地瓦松的质量评价,为瓦松优良药材资源的开发提供了参考依据。

参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会.中国植物志:第二十二卷第二分册[M].北京:科学出版社,1984.
- [2] 国家药典委员会.中华人民共和国药典:一部[S].北京:中国医药科技出版社,2020:71.
- [3] 裴钰,董儒佳,沈在东,等.瓦松药理作用的研究进展[J].饮食保健,2020,7(25):297-298.
- [4] 王子豪,姜莹,陈炜琪,等.长白山区3种瓦松属植物的群落生态特征[J].延边大学农学报,2021,43(4):22-27,68.
- [5] 肖杰,柴军红,杨春文,等.不同产地瓦松活性成分初步研究[J].中国林副特产,2015(1):26-28.
- [6] 郑万金,仲英,孙敬勇,等.瓦松的化学成分研究[J].中草药,2009,40(6):859-862.
- [7] 任荣,柴军红,金志民,等.瓦松属植物化学成分及其生物活性研究进展[J].安徽农业科学,2011,39(22):13412-13414,13416.
- [8] 赵建国,曲伟红.瓦松的现代研究进展[J].时珍国医国药,2007,18(10):2430-2431.
- [9] 赵楠,张春楠,李宛泽,等.瓦松总多酚提取工艺及其抗氧化研究[J].化学研究,2022,33(6):517-522.
- [10] 胡大彤.瓦松多糖的分离纯化、结构表征及其生物活性研究[D].济南:山东中医药大学,2022.
- [11] 久欣,张慧文,刘宏,等.化学计量学方法在中药质量标志物中的应用[J].中成药,2021,43(12):3416-3421.
- [12] 张生杰,田志梅,曹雪芹,等.基于HPLC指纹图谱与多成分定量结合化学模式识别法评价不同产地白芍的质量[J].中医导报,2021,27(1):51-57.
- [13] 杨祎辰,王二欢,王继强,等.基于甘松HPLC指纹图谱的模式识别研究及综合主成分评价模型[J].中医导报,2022,28(7):44-49.
- [14] 梁美锋,万雄飞,廖念,等.不同产地皂角刺多指标定量检测及质量差异评价[J].中国药房,2025,36(5):568-573.
- [15] 雷卉艳,牛晓静,吴延尧,等.熵权法在中药制剂研究中的应用概况[J].中成药,2024,46(10):3348-3351.
- [16] 谈小飞,瞿彩丽,石炎林,等.指纹图谱结合多元化学计量法与熵权-TOPSIS的不同基原珍珠母药材质量评价[J].中药材,2024,47(7):1721-1727.
- [17] 徐齐利.TOPSIS综合评价系统设计与实现[J].信息与管理研究,2020,5(S1):70-81.
- [18] 张美琴,王云,贾哲,等.基于熵权-TOPSIS对不同产地桑白皮药材的品质评价[J].中国实验方剂学杂志,2023,29(13):130-139.
- [19] 沈婷婷,陈清光,刘瑾,等.参蝎止痛胶囊质量标准研究[J].中医导报,2025,31(4):77-82,88.
- [20] 李沁,张聪,陈亮,等.基于超高效液相色谱指纹图谱、多指标成分定量及化学计量学的小儿感冒颗粒质量评价[J].药物分析杂志,2023,43(9):1612-1622.
- [21] 国家药典委员会.中华人民共和国药典:四部[S].北京:中国医药科技出版社,2020:232.
- [22] 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.
- [23] 刘仟禧,刘梦云,曹素芹,等.基于指纹图谱、化学计量学及熵权TOPSIS-GRA融合模型法评价不同产地大青叶的质量[J].中草药,2025,56(6):2148-2157.
- [24] 马新福,魏文霞,汪在红,等.基于化学计量学及熵权TOPSIS分析联合多组分定量的洗消液综合质量评价[J].中医导报,2024,30(1):35-41.
- [25] 田芳,张英,吴孟华,等.HPLC特征图谱结合多模式识别及熵权TOPSIS法的不同基原蒲公英药材质量评价[J].中草药,2025,56(4):1377-1384.
- [26] 董双涛,徐丽霞,高建平,等.基于一测多评结合熵权逼近理想解排序法对绵马贯众炭的质量评价[J].中草药,2024,55(7):2397-2404.
- [27] 范忠义.狼爪瓦松抗氧化药效物质基础的研究报告[D].延吉:延边大学,2022.
- [28] 王亚红,刘芮含,周明,等.瓦松总三萜成分超声提取工艺优化及抗氧化活性分析[J].基因组学与应用生物学,2018,37(9):3988-3995.

(收稿日期:2025-06-06 编辑:蒋凯彪)